

Darstellung der Erfindung

Die Erfindung versucht, all diese Nachteile zu vermeiden. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen zu entwickeln, welches geeignet ist, ohne komplexe mechanische und chemische Verfahrensschritte einen Oberflächenzustand zu erzeugen, mit dem hohe Haftfestigkeiten zu Reaktionsharzsystemen erzielt werden können, welche auch bei erhöhten Temperaturen stabil sind.

Erfindungsgemäss wird dies bei einem Verfahren gemäss Oberbegriff des Anspruchs 1 dadurch erreicht, dass das Aluminium bzw. die Aluminiumlegierungen im Anschluss an eine Hydratisierung in Wasser bei erhöhten Temperaturen einer Temperbehandlung unterzogen werden. Die optimalen Temperbehandlungsbedingungen, d.h. Dauer und maximale Temperatur, sind dabei vom verwendeten Werkstoff abhängig. Die Wärmebehandlungstemperatur und die Dauer der Wärmebehandlung müssen so gewählt werden, dass die mechanischen, physikalischen und elektrischen Eigenschaften des Aluminiums bzw. der Aluminiumlegierungen durch die Temperbehandlung nicht beeinträchtigt werden. Für Aluminium ist vorgesehen, die Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis maximal 500 °C durchzuführen, bei Aluminiumlegierungen soll diese Temperatur erfindungsgemäss im Bereich der Ausscheidungshärtung der jeweiligen Temperatur liegen.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass der für hohe Haftfestigkeiten geeignete Oberflächenzustand auf ökologisch unbedenkliche Weise erzeugt wird und dass das Verfahren wegen des Verzichts auf teure Chemikalien billig ist. Weiterhin kann der Zeitaufwand zur Erzeugung der notwendigen Oberflächenstrukturen gegenüber dem bekannten Stand der Technik verringert werden.

Es ist vorteilhaft, wenn die Hydratisierung in deionisiertem Wasser erfolgt.

Ausserdem ist es zweckmässig, wenn die Hydratisierungstemperatur 100°C beträgt, weil dann die Reaktivität für den Aufbau der Hydroxidschicht besonders hoch ist und die Hydratisierung bei dieser Temperatur einfach durchzuführen ist.

Es ist von Vorteil, wenn die Hydratisierung in Wasser mit einem Zusatz von Ammoniumhydroxid, vorzugsweise 0,1 Gew.% NH₄OH, erfolgt, weil dann die Dauer der Hydratisierung erheblich verkürzt werden kann.

Weiterhin ist es von Vorteil, die so vorbehandelten metallischen Substratoberflächen anschliessend in einer Lösung mit 0,01 bis 2,0 Gew.% einer metallorganischen Substanz, die als Haftvermittler wirkt, im Zeitraum von 0,25 bis 4 Stunden behandelt werden, wobei als metallorganische Substanz Silane, Titanate, Zirkonate oder Aluminat und als Lösungsmittel Wasser, Xylol, Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Alkohole verwendet werden. Die reaktiven Gruppen der freien Liganden bilden über chemische Reaktionen kovalente Bindungen zum Reaktionsharzsystem aus und erhöhen somit nochmals die Haftfestigkeit zwischen dem Aluminium bzw. den Aluminiumlegierungen und den Reaktionsharzsystemen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

In der Zeichnung sind mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Grenzfläche Polymer-Metall;

Fig. 2 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elektronenmikroskop nach Temperung (Vorheizung) an Luft;

Fig. 3 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elektronenmikroskop wie Fig. 2, aber mit anschliessender Hydratisierung;

Fig. 4 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elektronenmikroskop wie Fig. 3, aber mit anschliessender Temperung;

Fig. 5 eine Übersicht über die Haftfestigkeiten von Aluminium-Epoxy-Verbindungen in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung des metallischen Substrates;

Fig. 6 eine schematische Darstellung der erfindungsgemässen Oberflächeneffekte durch Verwendung von metallorganischen Haftvermittlern;

Fig. 7 ein schematisches Reaktionsschema eines Haftvermittlers zwischen einem Metall und einem Epoxidharzsystem.

Es sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der Fig. 1 bis 7 näher erläutert.

Fig. 1 zeigt schematisch die Grenzfläche einer Polymer-Metall-Verbindung. Die Metalloberfläche ist mechanisch aufgerauht, wie aus dem zackenförmigen Verlauf der Oberfläche hervorgeht. Das Metall weist unmittelbar an der Oberfläche eine dünne Oxidschicht auf, der eine Hydroxidschicht aufgelagert ist. Zwischen der Hydroxidschicht und dem Polymer hat sich eine Interphasenschicht ausgebildet, die einerseits durch echte chemische Bindungen, beispielsweise durch die Reaktion von Hydroxylgruppen auf der Al-Oberfläche mit Hydroxylgruppen auf dem Epoxidharz (unter Abspaltung von Wasser), andererseits durch die Bildung von sogenannten Nebenvalenz-Brücken, beispielsweise zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ("Wasserstoffbrücken"), gekennzeichnet ist.

Ein konkretes Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Fig. 2 bis 4 abgebildet.

Eine AlMgSi-Legierung (1% Mg, 1% Si; Rest Al) soll mit einem mit Aluminiumoxidpulver gefüllten Epoxidharz mechanisch fest verbunden werden. Derartige Verbundsysteme werden in Mittel- und Hochspannungsanlagen als Isolationskomponenten mit Eingusselektroden verwendet.

Zunächst wird die Oberfläche der Aluminiumlegierung mittels Sandstrahlen mechanisch aufgerauht und entfettet. Anschließend wird die Legierung bei 100°C mindestens 1 Stunde lang vorgeheizt.

Fig. 2 zeigt in einer Raster-Elektronenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrößerung) diese Oberfläche.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird die so vorbehandelte vorgeheizte Al-Legierung einer Hydratisierung in deionisiertem Wasser bei 100°C unterzogen. Die Haltezeit im Wasser beträgt in diesem Ausführungsbeispiel 4 Stunden.

Fig. 3 zeigt in einer Raster-Elektronenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrößerung) die hydratisierte Oberfläche. Auf der künstlich erzeugten amorphen Oxidschicht hat sich eine semikristalline Hydroxidschicht, sogenannter Pseudoböhmit gebildet. Diese thermodynamisch metastabile Pseudoböhmitschicht zeichnet sich durch eine hohe Nanoporosität sowie durch oberflächenaktive Hydroxyl-Gruppen aus. In Fig. 3 ist deutlich die stengelartige, feinporöse Schicht zu erkennen.

Als abschließender Verfahrensschritt vor der Verbindung der AlMgSi-Legierung mit dem Epoxidharz erfolgt eine Wärmebehandlung der Legierung im Bereich der Ausscheidungshärtung dieser Legierung. Die AlMgSi-Legierung wird bei diesem konkreten Ausführungsbeispiel bei 200°C 15 Stunden lang wärmebehandelt.

Fig. 4 zeigt die durch diese Wärmebehandlung entstandene Oberflächenstruktur in einer Raster-Elektronenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrößerung). Deutlich ist der weitere Anstieg der Oberflächenporosität im Vergleich zu Fig. 3 zu erkennen. Durch diese für das Verfahren entscheidende Temperbehandlung wird neben der verfeinerten Oberflächenstruktur auch ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand der Pseudoböhmit-Phase erreicht, ohne dass die durch die Hydratisierung entstandene Oberflächenmorphologie zerstört wird.

Diese hochporöse Oberflächenschicht der Al-Legierung weist eine hohe chemische Affinität zu dem oben beschriebenen Epoxidharz auf. Die Verbindung dieser so behandelten Legierung mit dem mit Aluminiumoxidpulver gefüllten Epoxidharz, wobei das "Ummanteln" der Al-Legierung mit dem Epoxidharz bekannter Stand der Technik ist, zeichnet sich durch eine sehr hohe Haftfestigkeit aus.

In Fig. 5 sind die Haftzugfestigkeiten von AlMgSi-Epoxy-Verbundsystemen in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung der Al-Legierung dargestellt. Gegenüber der zur Zeit im Hoch- und Mittelspannungsbereich verwendeten Referenz-Methode (Sandstrahlen und Entfetten) kann schon allein durch die Hydratisierung in deionisiertem Wasser die Haftfestigkeit des Verbundsystems erhöht werden. Wird nach der Hydratisierung noch die oben beschriebene Temperbehandlung durchgeführt, dann kommt es zu einer Steigerung der Haftzugfestigkeit um mehr als 50% im Vergleich zum Zustand nach Sandstrahlen und Entfetten. Mit rund 31 MPa Haftzugfestigkeit zeigt diese Methode vergleichbare Werte wie wesentlich aufwendigere und teurere Methoden, z.B. Anodisieren in Chromsäure oder in Phosphorsäure.

Eine weitere Verbesserung des Verfahrens wird erreicht, wenn bei der Hydratisierung dem deionisierten Wasser ein gewisser Anteil an Ammoniumhydroxid zugesetzt wird. Bei Zugabe von 0,1 Gew.% NH₄OH wird das "Zipfelwachstum" der Pseudoböhmitschicht bei einer Behandlungstemperatur von 100 °C bereits nach 30 s erreicht, so dass die Hydratisierungsdauer gegenüber dem oben beschriebenen Ausführungsbeispiel erheblich verringert werden kann.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es ohne grossen Kostenmehraufwand möglich, hochfeste Aluminium-Epoxy-Verbindungen auf ökologisch unbedenklichem Wege herzustellen, um die Lebensdauer sowie Zuverlässigkeit von Isolationskomponenten in Mittel- und Hochspannungsanlagen zu verbessern.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das eben beschriebenen Ausführungsbeispiel beschränkt. So werden im Flugzeugbau beispielsweise AlMgCu-Legierungen verwendet, die ebenfalls mit Reaktionsharzsystemen verbunden sind, wobei eine möglichst feste mechanische Verbindung zwischen diesen zwei Bestandteilen angestrebt wird. Auch für diese Verbundsysteme ist das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar. Neben Epoxidharzen, die z.B. mit mineralischen, metallischen oder polymeren Füllstoffen versehen sein können, sind als Reaktionsharzsysteme auch Polyurethane, Phenolharze, Imid-basierte Harze, Cyanoacrylate, Acrylharze, anaerobe Klebstoffe oder Silikonharze ver-

wendbar.

Ausserdem kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Oberflächenbehandlung von Aluminium (Reinst- und Reinaluminium) eingesetzt werden. In diesem Falle wird nach der Hydratisierung des Metalls eine Wärmebehandlung bei Temperaturen im Bereich oberhalb der Raumtemperatur bis maximal 500 °C durchgeführt, was ebenfalls zu einer Verbesserung der Oberflächenmorphologie und damit zu einer besseren Haftfestigkeit des metallischen Substrates mit Reaktionsharzsystemen führt.

Die Hydratisierung kann in allen genannten Fällen, mit etwas grösserem apparativen Aufwand, auch bei höheren Temperaturen als 100°C, beispielsweise bei ca. 200°C im Autoklaven erfolgen. Ebenso ist eine Hydratisierung bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C möglich, wobei die damit erzielbaren Effekte aber nicht so stark ausgeprägt sind.

In den Fig. 6 und 7 sind weitere Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt. Um die Haftfestigkeit des metallischen Substrates mit einem Reaktionsharz noch weiter zu erhöhen, wird die Metalloberfläche, die wie oben beschrieben behandelt wurde und somit in einem chemisch aktiven Zustand vorliegt, zusätzlich mit einer metallorganischen Verbindung, die als Haftvermittler wirkt, appliziert. Als metallorganische Verbindungen eignen sich beispielsweise Silane, Titanate, Zirkonate und Aluminate. Diese Verbindungen weisen je nach chemischer Struktur bi- bzw. polyfunktionelle organische Liganden auf, die selektiv mit der vorbehandelten metallischen Oberfläche unter Bildung von kovalenten chemischen Bindungen reagieren. Dabei bildet sich an den Oberflächen eine monomolekulare organische Schicht aus. Bei Vorliegen einer hohen Affinität zu Reaktionsharzen reagieren die reaktiven Zentren des Reaktionsharzes mit dem Haftvermittler. Das ist schematisch in Fig. 6 dargestellt.

Durch Verwendung dieser "molekularen Brücken" bzw. "molekularen Multiplikatoren" können die Wechselwirkungs- bzw. Reaktionszentren des Aluminiums bzw. der Aluminiumlegierungen gegenüber von Reaktionsharzsystemen um ein Mehrfaches erhöht werden.

Fig 7 zeigt dazu ein Ausführungsbeispiel. Dort ist schematisch das Reaktionsschema eines Titanates als Haftvermittler zwischen dem Metall, hier Aluminium bzw. eine Aluminiumlegierung, und einem Epoxidharzsystem dargestellt. Der metallische Werkstoff wird zunächst mechanisch aufgerautet, entfettet, anschliessend vorzugsweise in deionisiertem Wasser bei 100 °C hydratisiert und bei Temperaturen, die für die Aluminiumlegierungen im Bereich der Ausscheidungshärtung liegen und für Aluminium maximal 500 °C betragen, wärmebehandelt. Insoweit stimmen diese Verfahrensschritte mit dem oben beschriebenen Ausführungsbeispiel überein. Die metallischen Substrate erhalten durch diese Behandlung eine hochporöse Oberflächenmorphologie, die zusätzlich eine hohe chemische Affinität zu metallorganischen Verbindungen aufweist. Die so vorbehandelten metallischen Substratoberflächen werden nun zwischen 0,25 und 4 Stunden in einer Lösung mit 0,01 bis 2,0 Gew.% metallorganischer Substanz behandelt. Als Lösungsmittel können Wasser, Xylol, Toluol, aliphatische, chlorierte bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Alkohole verwendet werden. Die Behandlungstemperatur ist abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel und schwankt zwischen 20 und 90°C.

Vor der Verklebung der metallischen Teile mit dem Reaktionsharz werden die beschichteten Oberflächen mit sauberem Lösungsmittel gewaschen und für die Verklebung vorbereitet. Die reaktiven Gruppen der "freien" Liganden bilden kovalente Bindungen zum Reaktionsharzsystem aus und erhöhen die Haftfestigkeit erheblich.

In der nachfolgenden Tabelle sind als Beispiel die Stirnzugfestigkeiten zwischen der Legierung AlMgSil und Epoxidharz für verschiedene Haftvermittler (Titanate) dargestellt. Die Behandlungsparameter für die Al-Legierung waren bis auf die Wahl der konkreten metallorganischen Substanz in allen Fällen gleich:

- a) Entfetten
- b) Sandstrahlen
- c) 1 Wärmebehandlung bei 100 °C
- d) Hydratisierung in deionisiertem Wasser bei 100 °C (4 h)
- e) 15 h Wärmebehandlung bei 200 °C
- f) Behandlung in einer Lösung mit 0,5 Gew.% metallorganischer Substanz (Lösungsmittel: Isopropanol, Behandlungstemperatur 50 °C, Dauer: 4 h)
- g) Waschen mit sauberem Lösungsmittel (Isopropanol).

Anschliessend erfolgt die Verklebung des metallischen Teiles mit dem Epoxidharz. Die höchsten Haftfestigkeiten werden bei Verwendung eines Titanates erreicht, das eine Strukturformel aufweist wie in der letzten Zeile der Tabelle.

5	Haftvermittler/molekulare Struktur	Stirnzug-Haftfestigkeit in MPa
10	kein Haftvermittler	31,2 ± 1,9
15	R'-O-Ti-[O-R'-NH-R''-NH₂]₃ z.B. Isopropyl-tri-(N-Ethylen-diamino)ethyl-Titanat	37,9 bis 53,1
20	$ \begin{array}{c} (R'-O)_4 \\ \\ Ti \bullet [HP-(O-R'')_2]_2 \\ \\ O \end{array} $ z.B. Tetraoctyl-di(ditride-cyl)phosphito-Titanat	31,5 bis 53,2
25	$ \begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \end{array} $ R'-O-Ti[O-P-O-P(O-R'')₂]₃	40,4 bis 55,1
30	$ \begin{array}{c} \\ OH \end{array} $ z.B. Neopentyl(diallyl)oxy,-tri(dioctyl)pyro-phosphato-Titanat	
35		

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen für mechanisch hochfeste Verbindungen mit Reaktionsharzsystemen, wobei die Metall- bzw. Legierungsoberfläche zunächst mechanisch aufgerauht und entfettet wird und nachfolgend das Aluminium bzw. die Aluminiumlegierungen in Wasser bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur hydratisiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydratisierung eine Temperbehandlung durchgeführt wird, wobei das Aluminium bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur bis maximal 500 °C und die Aluminiumlegierungen bei Temperaturen im Bereich der Ausscheidungshärtung der jeweiligen Aluminiumlegierung wärmebehandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydratisierung in deionisiertem Wasser durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydratisierung im Temperaturbereich oberhalb von Raumtemperatur bis 200 °C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydratisierung bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wasser Ammoniumhydroxid zugegeben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Ammoniumhydroxid 0,1 Gew.% beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die so vorbehandelten metallischen Substratoberflächen anschliessend in einer Lösung mit 0,01 bis 2,0 Gew.% einer metallorganischen Substanz im Zeitraum von 0,25 bis 4 Stunden behandelt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als metallorganische Substanz Silane, Titanate, Zirkonate oder Aluminat eingesetzt werden.

15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Wasser, Xylol, Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Alkohole verwendet werden.

20

25

30

35

40

45

50

55

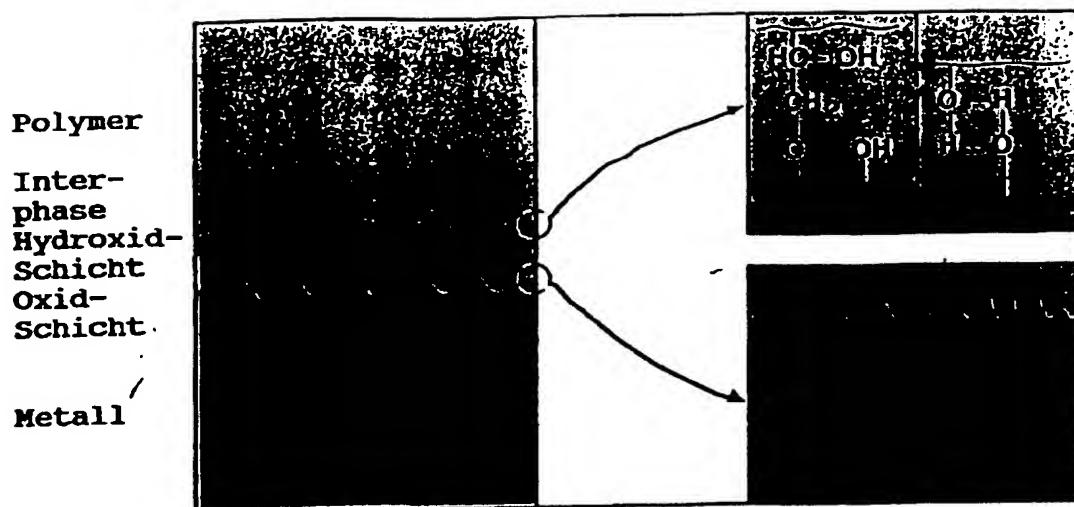


FIG. 1

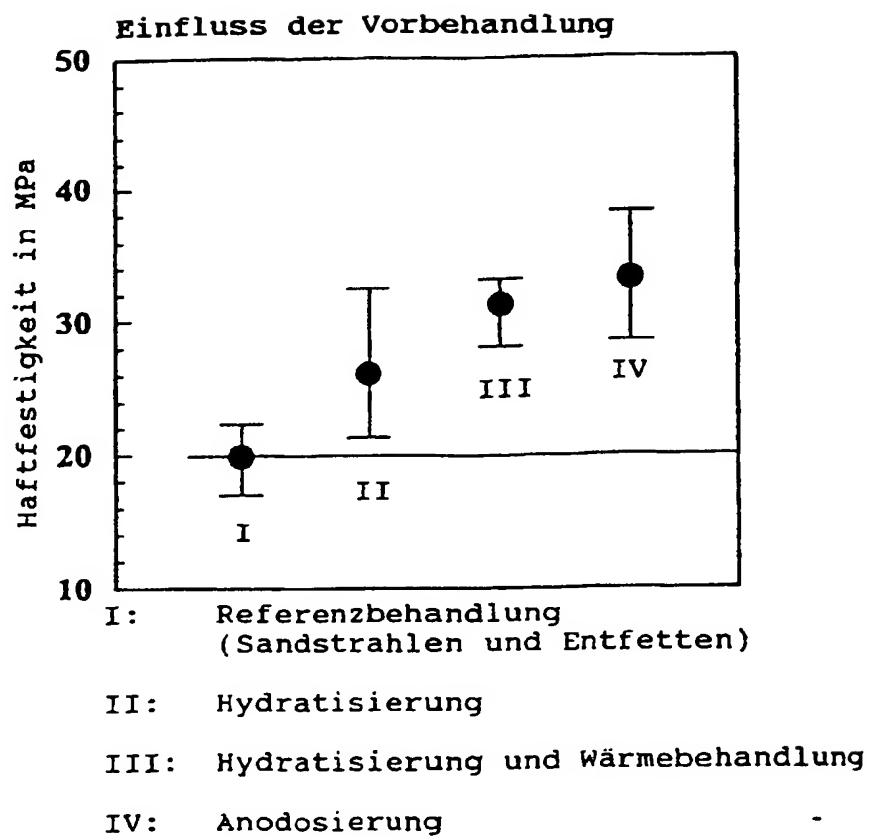


FIG. 5

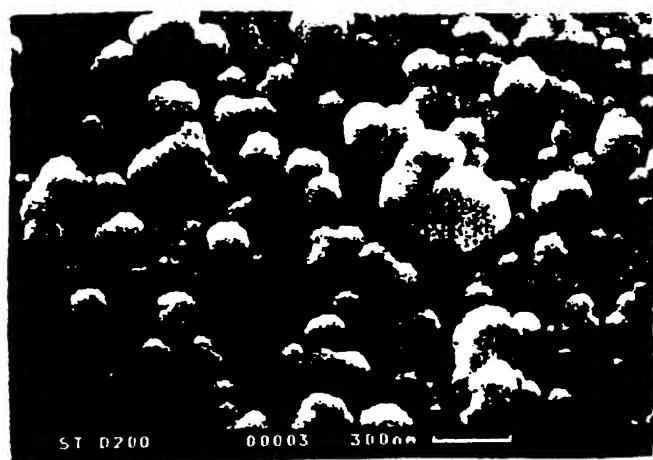


FIG. 2

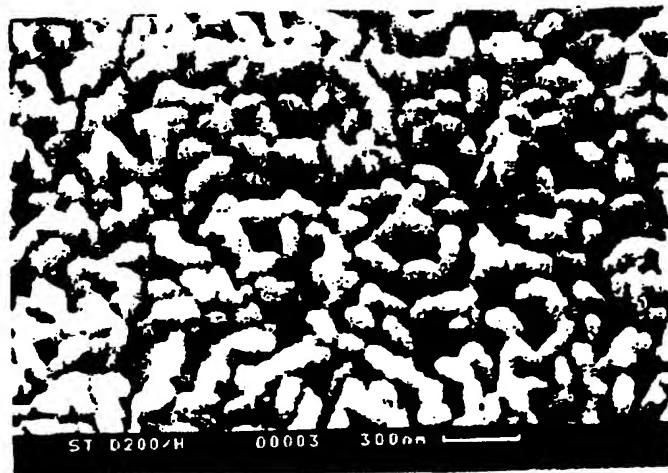


FIG. 3

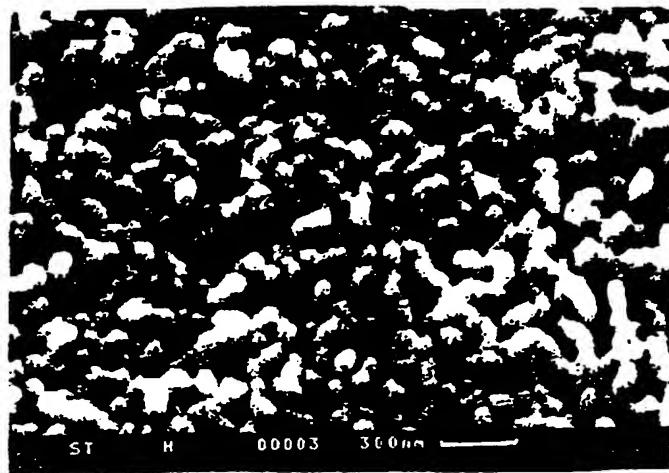


FIG. 4

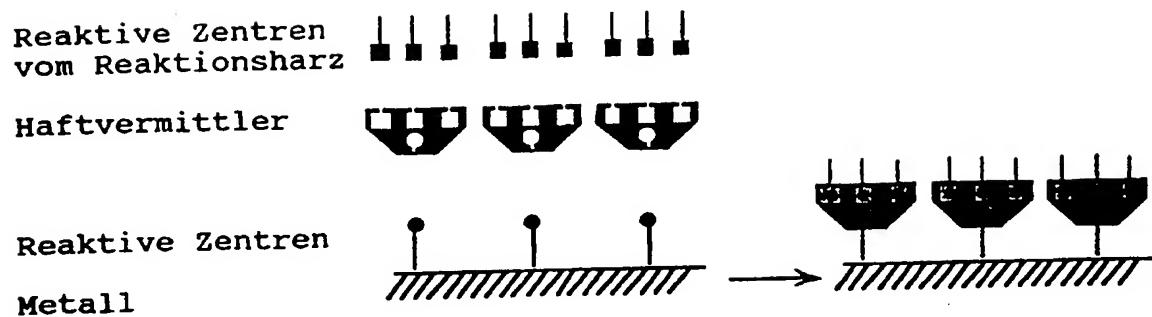


FIG. 6

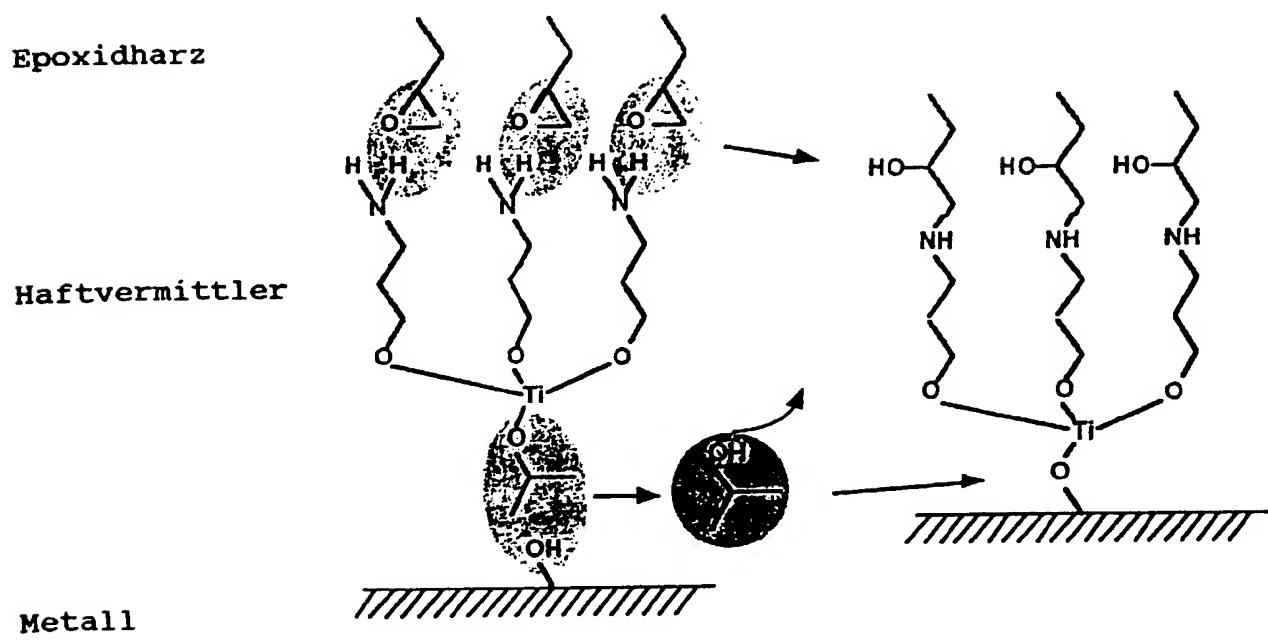


FIG. 7



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0886

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Keinzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
X	US 3 247 026 A (SWITZER M. H.) 19.April 1966 * Spalte 7, Zeile 35-58; Anspruch 1 *	1-4	C23C22/68 C23C8/16		
Y	* Anspruch 1 *	5-9			
Y	---	5,6			
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 067 (C-216), 29.März 1984 & JP 58 217679 A (TATEYAMA ARUMINIUMU KOGYO KK), 17.Dezember 1983, * Zusammenfassung *	---			
Y	---	7-9			
Y	DE 23 50 360 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND) 2.Mai 1974 * Seite 12, Absatz 2 - Seite 13, Zeile 28; Ansprüche 1,4; Beispiel 4 *	---			
D,Y	---	1-4			
Y	DE 43 03 339 A (RITTER ALUMINIUM GIESSEREI GMB) 11.August 1994 * Spalte 1, Zeile 47-53; Anspruch 1 *	---			
Y	---	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)		
Y	FR 1 138 085 A (ALUMINIUM WALZWERKE) 7.Juni 1957 * Seite 2, linke Spalte, letzter Absatz *	---	C23C		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 304 (C-0734), 29.Juni 1990 & JP 02 099172 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 11.April 1990, * Zusammenfassung *	---	1-4		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 061 (C-567), 10.Februar 1989 & JP 63 250470 A (MITSUBISHI ALUM CO LTD), 18.Oktober 1988, * Zusammenfassung *	---	1-4		
		-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentaussprüche erstellt					
Rechercheramt	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	11.April 1997	Torfs, F			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	R : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb: Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 002, 31.März 1995 & JP 06 322513 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 22.November 1994, * Zusammenfassung * ---	1-4	
A	US 3 687 882 A (BISHOP ERNEST M) 29.August 1972 * Anspruch 1 * ---	7-9	
A	DE 965 715 C (ALUMINIUM WALZWERKE) 29.Mai 1957 * Seite 3, Linke Spalte, Zeile 44-58 * ---	1-4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 430 (C-1236), 11.August 1994 & JP 06 128753 A (MITSUBISHI ALUM CO LTD;OTHERS: 01), 10.Mai 1994, * Zusammenfassung * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Rechercherort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	11.April 1997		Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtamtliche Offenbarung P : Zwischenbericht		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundzüge E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
12 juin 2003 (12.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/048403 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C23C 2/26, 24/08, 2/04

(74) Mandataires : VAN MALDEREN, Michel etc.; Office Van Malderen, Boulevard de la Sauvenière 85/043, B-4000 Liège (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/BE02/00162

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
25 octobre 2002 (25.10.2002)

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt : français

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(26) Langue de publication : français

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(30) Données relatives à la priorité :
2001/0787 4 décembre 2001 (04.12.2001) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES ASBL - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE VZW [BE/BE]; Rue Montoyer 47, B-1000 Bruxelles (BE).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LE CRAZ, Sébastien [BE/BE]; Avenue Rogier 32/51, B-4000 Liège (BE).

(54) Title: METHOD FOR COATING A METAL SURFACE

(54) Titre : PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for continuously coating a moving substrate, preferably a steel metal strip, said coating deposited on the substrate comprising an ultrafine thickness between 20 and 2000 nm, and preferably between 40 and 500 nm. The invention is characterized in that the deposition is based on an aqueous solution containing oxide nanoparticles, and carried out in controlled pH conditions at high substrate temperature, preferably higher than 200 °C, the duration of the deposition being less than 10 seconds, and preferably less than 2 seconds.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, de préférence une bande métallique en acier, ledit revêtement déposé sur le substrat comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé: à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes; dans des conditions de pH contrôlé; à haute température de substrat, de préférence supérieure à 200 °C; la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2 secondes.

WO 03/048403 A1

PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE

5 Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, plus particulièrement une bande métallique en acier revêtu ou galvanisé, au moyen d'une couche protectrice ultra-fine constituée de nanoparticules d'oxyde, de préférence de silicium, titane ou zirconium.

10

Arrière-plan technologique

[0002] On connaît bien l'effet bénéfique de différents métaux, comme le zinc ou l'aluminium, pour la protection des bandes d'acier contre la corrosion. De nombreux procédés permettent de réaliser en continu le dépôt d'une couche de zinc ou d'aluminium sur une bande défilant dans un bain contenant l'un ou l'autre de ces métaux ou un de leurs alliages à l'état fondu. Ces dépôts obtenus au trempé ont généralement une épaisseur de 5 à 25 microns.

[0003] On réalise des dépôts plus minces, au plus de quelques microns, par électrodéposition ou parfois à partir d'une phase vapeur du métal de protection.

20

Premier enjeu : revêtement sans chromate

[0004] Après la protection anticorrosion constituée par la couche de zinc ou autre métal sacrificiel décrit ci-dessus, il faut encore réaliser une couche qui à la fois facilite l'accrochage d'un éventuel revêtement ultérieur et en outre protège la surface du métal revêtu contre des variations d'aspect en cours de stockage. Plusieurs types de revêtements sont connus. Parmi ceux-ci figurent la phosphatation au zinc, le traitement alcalin, la silanation, la chromatation, etc. Le choix d'un traitement donné dépend du type d'utilisation à laquelle le produit est destiné.

[0005] A l'heure actuelle, les meilleures tenues à la corrosion sont obtenues avec des procédés comprenant au moins un rinçage chromique. Malheureusement, le chrome hexavalent qui est utilisé pour effectuer ces traitements est une substance très毒ique et dont l'utilisation est de plus en plus réglementée. En raison de cet état de fait, on observe une demande croissante pour des aciers revêtus sans chrome hexavalent.

35 Second enjeu : le coil-coating en fin de ligne de galvanisation

[0006] Une des techniques permettant d'appliquer sous-couche et peinture de manière spécialement efficace est le "coil-coating", c'est-à-dire le dépôt d'un

revêtement organique en continu sur bande défilante et rembobinée en fin de ligne. Aujourd'hui cependant, le procédé d'application de peinture est le plus souvent dissocié de celui de la galvanisation. Cette situation s'explique par la grande difficulté à appliquer de la peinture sur des lignes aussi rapides que celles de la galvanisation. Ainsi donc les dépôts 5 de peinture sont soit effectués chez l'acheteur des tôles, soit appliqués sur des lignes dédiées exclusivement au pré-traitement et à la peinture.

[0007] Dénormes efforts conjoints de la part des sidérurgistes et des fabricants de peintures visent à simplifier les procédés de dépôt des peintures pour les rendre applicables à grande vitesse. L'objectif est de pouvoir appliquer revêtement 10 métallique, tel que zinc ou autre, et peinture dans une même ligne. Les intérêts d'un tel couplage sont multiples. Premièrement, on élimine l'utilisation d'huile pour la protection anticorrosion de la bande le temps de son stockage et/ou transport. Enfin, on limite le nombre d'installations et en particulier les importants investissements et les frais de maintenance liés aux systèmes de débobinage et de rembobinage.

15

Des réponses prometteuses : oxyde de silicium, titane, zirconium, aluminium, céryum ou antimoine

[0008] Si on examine la façon de réaliser la couche de protection des surfaces métalliques revêtues ou non, les oxydes de silicium, titane, zirconium, aluminium, 20 céryum ou antimoine sont des composés très prometteurs. Ils sont tout d'abord insensibles aux oxydants. Ce sont également des isolants électriques, de surcroît relativement inertes chimiquement. Ainsi, une couche ultra-fine et dense de ce type d'oxydes pourrait suffire à assurer une bonne protection contre la corrosion.

[0009] Paradoxalement il est connu que les surfaces métalliques sont en fait 25 toujours porteuses d'un film d'oxyde mais que, sous sa forme naturelle, il n'est guère utilisable pour remplir les fonctions de protection et d'accrochage. En effet, des processus tels que la galvanisation à chaud ou l'oxydation d'origine thermique conduisent à la formation d'oxydes, par exemple de zinc ou d'aluminium, à la surface des bandes d'acier. Cependant, cette protection est faible et en outre ces oxydes sont inertes et ne permettent 30 pas ou permettent moins favorablement l'accrochage ultérieur d'un revêtement organique tel qu'une peinture (voir par exemple *Le livre de l'acier*, G. BERANGER et al., Ed. Lavoisier Tec & Doc (1996) pp. 700-701). Pour surmonter cette difficulté on peut songer à transformer chimiquement la surface galvanisée, obtenue par dissolution et/ou élimination de ces oxydes inertes, en une surface réactive disponible pour un revêtement ultérieur.

35 [0010] Les oxydes favorables précités (de silicium, etc.) possèdent aussi l'avantage d'être à la fois compatibles avec les métaux et avec les matières organiques entrant dans la composition des peintures. En effet, la Demandereuse a constaté que ces

oxydes et les surfaces métalliques à protéger peuvent, dans certaines conditions, se lier chimiquement via un pont oxygène. De même, en passant par la formation de silanes organiques, il est possible d'obtenir des liaisons covalentes, de forte énergie, entre des molécules organiques et des oxydes de ce type. Ceux-ci constituent donc des candidats 5 idéaux afin de permettre une excellente liaison entre le substrat et la peinture.

[0011] De plus, la nécessité de trouver de nouveaux procédés de revêtement des aciers galvanisés a mis en valeur des composés chimiques qui avaient été délaissés jusqu'à présent.

[0012] Ainsi, les nanoparticules commercialisées pourtant depuis plus de 60 10 ans ne sont réellement incorporées que depuis une dizaine d'année comme composant principal d'une couche de traitement avant peinture.

[0013] Les avantages de l'utilisation des nanoparticules sont multiples. Tout 15 d'abord, elles sont moins réactives que des précurseurs moléculaires comme les silanols, les sels minéraux ou les précurseurs organométalliques et donc permettent d'obtenir des solutions bien plus stables. Ensuite, elles sont suffisamment petites pour permettre la 20 réalisation de revêtements ultra-fins (quelques centaines de nanomètres). En outre, leur utilisation permet la réalisation de revêtements plus ductiles qu'un revêtement dense (par exemple en verre fondu). Enfin, bien que les solutions de ces nanoparticules soient classées comme corrosives ou nocives, elles ne sont ni toxiques, ni dangereuses pour l'environnement comme peuvent l'être les solutions à base de chrome hexavalent.

Etat de la technique

[0014] Des tentatives de dépôt de revêtements ultra-fins, entre autres de nanoparticules de silice, par voie humide ont été menées mais ces essais se sont révélés 25 peu satisfaisants en terme de vitesse de réaction. Les durées de dépôt doivent en effet être courtes du fait que le revêtement doit être réalisé à même les lignes de galvanisation dont la vitesse est typiquement de 2 à 3 mètres/seconde.

[0015] Entre autres essais, on peut citer :

- le dépôt d'un mélange ethysilicate/silice (technologie sol-gel) sur aluminium ; ce 30 procédé nécessite un séchage lent, donc de longue durée, pour limiter la formation de fissures lors de l'évaporation du solvant (brevets américains US-A-5 514 211 et US-A-5 879 437 de Alcan Inc.) ;
- le rinçage, également de longue durée, dans une solution de silicate/sel métallique suivi d'un traitement à base de silane, nécessaire vu le manque d'énergie fournie au 35 système. Le procédé a été développé par Armco Steel et a fait l'objet de la demande européenne EP-0 492 306-A2 ;

- la trempe de pièces revêtues dans un mélange à base de silicate minéral ou organique, généralement de silicate de potassium. Cette opération est proposée à une température légèrement supérieure (125°C). De bonnes propriétés de tenue à la corrosion sont annoncées mais l'accrochage de revêtements ultérieurs n'est pas pris en compte et les temps de traitement sont encore longs puisque des temps allant jusqu'à 60 secondes sont rapportés. Cette méthode a été brevetée par Zaclon Corporation (US-A-5 068 134) ;
- le traitement d'un acier galvanisé dans une solution contenant principalement de la silice nanométrique, suivi d'un séchage. Des demandes de brevet ont été déposées par NKK Corp. (JP-A-92 96276 ou JP-A-92 96277) ; ici encore le temps de séchage est prohibitif ;
- le traitement d'un acier galvanisé par une solution de particules d'oxyde ou d'un mélange d'oxyde (SiO_2 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 ou TiO_2) dont la surface adsorbe des ions Ni ou Co. On applique aussi un séchage (demande de brevet JP-A-21 04675 déposée par Sumitomo Metal Ind. Ltd.).

[0016] Dans chacune des solutions proposées ci-dessus, le fait de travailler à de basses températures implique une vitesse d'agglomération faible des nanoparticules. Le manque d'énergie ne favorise pas non plus la bonne liaison des particules entre elle. Ceci va se ressentir finalement dans la cohésion de la couche qui aura tendance à se montrer friable.

[0017] D'autres solutions ont été proposées, en particulier des traitements par électrolyse. Ce type de procédé est efficace car l'énergie thermique est remplacée par de l'électricité :

- le dépôt d'un composé zinc-silice sur tôle d'acier par électrolyse à partir d'une solution contenant de la silice colloïdale, des surfactants et des sels de zinc. La morphologie du revêtement n'est pas la même que celle d'un revêtement de silice pure. Il y a en particulier beaucoup moins de points d'accrochage pour une couche de revêtement organique telle qu'une peinture (brevet américain US-A-4 655 882 de Okayama - Ken) ;
- la réalisation d'une couche d'oxyde de Cr/nanoparticules de silice sur une tôle galvanisée par une électrolyse cathodique. La silice joue ici le rôle de matrice pour le revêtement. Malheureusement, ce procédé nécessite l'utilisation du Cr(VI) (demande de brevet européen EP-0 247 290 de Kawasaki Steel).

Buts de l'invention

[0018] La présente invention vise à fournir un procédé pour recouvrir un métal d'un dépôt d'oxyde protecteur ultra-fin, de préférence de silicium, titane, zirconium, cérium, yttrium ou antimoine.

5 [0019] Un but complémentaire de l'invention est de fournir un procédé alternatif aux procédés recourant à l'utilisation de produits répertoriés comme toxiques, en particulier un procédé n'utilisant pas de chrome(VI).

[0020] Un autre but de l'invention est de fournir un procédé à mise en œuvre très rapide et simple d'utilisation, en particulier pouvant être mis en œuvre dans le cadre 10 du "coil-coating".

Principaux éléments caractéristiques de l'invention

[0021] Un premier objet de la présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, comme par exemple une bande 15 métallique en acier revêtu, ledit revêtement déposé sur le substrat comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé :

- à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes,
- dans des conditions de pH contrôlé,
- 20 - à haute température, de préférence supérieure à 200°C,
- la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2 secondes.

[0022] Selon l'invention, le dépôt est effectué sur un substrat constitué d'un métal nu, de préférence d'acier, aluminium, zinc, ou de cuivre, ou d'un premier métal 25 revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.

[0023] Avantageusement, les nanoparticules comprennent des oxydes, de 30 préférence SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , SnO_2 , ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10%, et de préférence entre 0,1 et 1%.

[0024] Selon une caractéristique importante de l'invention, le pH de la solution est adapté de façon à permettre la dissolution et/ou l'enlèvement d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de son contact avec la solution et à conférer aux 35 particules présentes dans la solution une charge électrique suffisante. Ainsi on veut éviter tout agglomérat dans la solution et rendre les particules les plus réactives possibles sans déstabiliser la solution.

[0025] De plus, le pH des solutions à base de nanoparticules de SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Sb_2O_5 ou de leurs mélanges est basique et de préférence compris entre 9 et 13, tandis que le pH des solutions à base de nanoparticules de ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 , Sb_2O_5 ou de leurs mélanges est acide et de préférence compris entre 1 et 5.

5 [0026] De préférence, le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution soit stable pendant le temps de son utilisation.

10 [0027] De manière encore préférée, dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution peut être basique. De manière similaire, dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution peut être acide.

15 [0028] Selon une première forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par immersion de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.

20 [0029] Selon une deuxième forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par projection de la solution sur le substrat au moyen d'un ou plusieurs gicleurs. On entend par gicleur(s) tout système, assisté ou non par gaz comprimé, qui projette des gouttelettes de la solution.

25 [0030] Selon une troisième forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

[0031] De préférence, la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C et la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C .

30 [0032] Encore préférentiellement, lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion dudit métal de revêtement.

35 [0033] Selon une caractéristique particulière de l'invention, lorsque le substrat possède un revêtement métallique obtenu par trempage, de préférence par galvanisation au trempé à chaud, le dépôt est effectué juste après le dépôt métallique.

[0034] Selon une autre caractéristique de l'invention, dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique effectué par trempage, on protège ledit substrat de contacts importants avec l'air.

[0035] Avantageusement, le dépôt est limité dans le temps en faisant varier la hauteur d'immersion dans le cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le sens de défilement dans le cas d'une projection de la solution par gicleur(s).

5 [0036] Selon un aspect général de l'invention, le solvant utilisé comprend de l'eau avec éventuellement un co-solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.

[0037] Avantageusement, on ajoute à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le substrat ou la peinture, et/ou pour favoriser le glissement lors du formage.

10 [0038] Après investigation supplémentaire, les inventeurs ont constaté que le substrat revêtu peut être rincé après revêtement au moyen d'eau ou d'une solution à base de silanes organiques ou d'acide carboxylique contenant une fonction susceptible de former ultérieurement une liaison organique forte.

15 [0039] Il est en outre avantageux que le procédé de l'invention comprenne des moyens :

- de mesure et de régulation du pH en continu,
- pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits excédentaires de la réaction,
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.

20 [0040] Plus spécifiquement, selon la première forme d'exécution préférée, on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain.

25 [0041] Plus spécifiquement, selon la deuxième forme d'exécution préférée, on contrôle la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

[0042] Un autre avantage significatif du procédé de revêtement de la présente invention est qu'il ne nécessite aucune opération de séchage supplémentaire après la réalisation proprement dite du revêtement.

30 [0043] Un deuxième objet de la présente invention concerne une installation pour le revêtement d'une bande d'acier par trempage à chaud, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement par mise en œuvre du procédé de l'invention, caractérisé en ce que ledit dispositif est situé après les éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première couche de revêtement, ledit dispositif étant réalisé dans ce dispositif à une température inférieure d'environ 100°C à la température de solidification, de préférence entre 200 et 350°C.

[0044] Enfin, un troisième objet de la présente invention concerne un produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'un dépôt protecteur ultra-fin au moyen du procédé de l'invention, caractérisé en ce que ledit dépôt protecteur comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , ou SnO_2 , sans chrome hexavalent et présente une épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm.

Description détaillée de l'invention

[0045] La présente invention a pour objet un procédé de revêtement de surfaces métalliques, de façon à créer une couche superficielle qui en assure à la fois la protection et la possibilité d'accrochage d'un revêtement ultérieur. Le substrat à revêtir d'une couche de protection ultra-fine est soit un métal nu, tel que acier, aluminium, zinc, cuivre, etc., soit un métal revêtu d'une couche d'un autre métal telle qu'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage de ces métaux.

[0046] Selon l'invention, ce traitement se caractérise par l'utilisation de nanoparticules d'oxyde.

[0047] Les particules utilisées sont de préférence les oxydes suivants : SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , SnO_2 . Elles sont soit pures, soit sous forme de mélange, hydrophiles et/ou hydrophobes. La taille des particules est comprise entre 1 et 100nm. Le solvant utilisé est soit l'eau, soit l'alcool, soit encore un mélange eau/alcool. On peut également utiliser un autre solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.

[0048] Différentes techniques de dépôts peuvent être utilisées :

- immersion de durée contrôlée dans un bac de trempe ;
- [0049]** - projection d'une solution par spray (vaporisateur, gicleurs), c'est-à-dire propulsion sous l'effet de la pression de la solution ou par un gaz porteur sous pression ;
- dépôt par un rouleau ("roll coater").

[0049] L'obtention d'une couche ultra-mince est liée à des durées de dépôt inférieures à 5-10 secondes, et de préférence à deux secondes. En outre, un temps court est requis car la température du substrat baisse durant le dépôt; il est impératif d'appliquer un temps court pour obtenir un séchage de la bande par la chaleur y présente du fait de sa température propre en fin de traitement. Ce type de séchage "naturel" évite en effet les risques d'endommagement du revêtement par un séchage forcé de l'extérieur.

[0050] La température du substrat joue un rôle important dans le procédé de l'invention. De préférence, si l'on travaille à une température supérieure à 200°C, on peut profiter de la température de la bande dans le cas d'un revêtement au trempé. Dans ce cas, en effet, la bande est recuite en continu dans un four, immergée dans le bain de

métal liquide puis après essorage et solidification du revêtement, elle est encore à haute température. On ne peut cependant pas la refroidir trop rapidement car cela affecterait sa planéité. Selon une caractéristique importante de l'invention, on procédera au dépôt à une température de substrat de l'ordre de la température de solidification du métal de 5 revêtement diminuée d'environ 30 à 100°C.

[0051] Selon la présente invention, l'agglomération des nanoparticules sur la bande métallique se fait principalement lors de la première seconde de contact entre la solution précitée et la bande chaude, par exemple dans un bain de trempe. Le temps de séjour dans le bain étant de préférence inférieur à 2 secondes, la chaleur résiduelle de la 10 tôle à la sortie du bain permet un "auto-séchage" rapide de la couche de revêtement formée.

[0052] Dans le cas d'un métal non revêtu, on peut dans certains cas profiter de la chaleur du métal emmagasinée par exemple dans un recuit continu des bandes 15 d'acier, un nettoyage à haute température, etc. On peut aussi chauffer le métal à traiter par flamme, par induction, etc.

[0053] La température de la solution, quant à elle, va conditionner sa réactivité et sa stabilité, ainsi que la vitesse de refroidissement. Elle sera maintenue avant dépôt à une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C.

[0054] Le pH de la solution au moment du dépôt constitue un aspect crucial car il conditionne l'accrochage du présent traitement sur la surface métallique, qu'elle soit revêtue ou non. La présence d'un oxyde non protecteur tel que Al_2O_3 ou ZnO à la surface du zinc n'est, selon la Demanderesse, pas une bonne chose. En conséquence, son élimination est une priorité. Pour cela, la solution colloïdale de 25 nanoparticules est modifiée avec l'ajout d'un composé basique comme la soude, l'hydroxyde de potassium ou le carbonate d'ammonium. L'augmentation de pH qui en résulte est destinée à permettre la solubilisation de l'oxyde de surface existant par la formation d'un hydroxyde. Le bouillonnement de l'eau à la surface du zinc balaie alors aisément ce composé et rend la surface exempte de tout oxyde préexistant ou non 30 désiré. On vise à charger électriquement au maximum les nanoparticules de la surface à revêtir pour éviter tout agglomérat dans la solution colloïdale et à rendre les particules les plus réactives possibles sans déstabiliser la solution. A cet égard, il convient aussi d'adapter le pH des solutions utilisées.

[0055] Dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique 35 effectué par trempage, on protège le substrat de contacts importants avec l'air, afin d'éviter la formation d'une couche trop importante d'oxydes inertes. Celle-ci ne pourrait en effet être enlevée en des temps de traitement acceptables en ligne.

[0056] Cette augmentation de pH a aussi d'autres avantages. Elle rend la silice plus réactive grâce à une concentration de surface plus importante en silanolate. De plus, d'après certains auteurs, cela permettrait de réaliser des revêtements denses. Les meilleurs résultats en terme d'adhérence et de poudrage du revêtement sont 5 obtenus pour des pH compris entre 9 et 13. Pour des pH inférieurs à 9, la silice est poudreuse et peu adhérente. Pour un pH supérieur à 13, la solution colloïdale devient instable : la silice polymérisé et précipite d'elle-même.

[0057] L'utilisation de bains alcalins est préconisée lorsqu'on travaille 10 avec des solutions de nanoparticules d'oxydes tels que SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Sb_2O_5 . Par contre, pour des solutions à base de nanoparticules d'oxydes tels que ZrO_2 , CeO_2 , à nouveau SiO_2 et Sb_2O_5 , on préconise leur utilisation à un pH acide et de préférence compris entre 1 et 5.

[0058] Cependant, on pourra utiliser des solutions de pH soit basique, soit acide lorsque le substrat comprend un composé de zinc, d'aluminium, de fer, 15 d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre.

[0059] Le Tableau I montre l'influence du pH d'une solution colloïdale de nanoparticules de silice sur l'adhérence ultérieure d'une peinture, dans le cas de tôles galvanisées prétraitées à partir de ladite solution colloïdale prise à différentes valeurs de pH.

20

Tableau I

Adhérence	pH 7	pH 9	pH 11	pH 12
quadrillage + tape (*)	-	-	0	+
pliage 0T + tape (**)	-	0	0	+

25

Légende : - grande surface de métal dénudé visible
 0 faible surface de métal dénudé visible
 + pas de surface de métal exposée, aucune trace de peinture sur le tape

(*) test de griffure par peigne de façon à réaliser un quadrillage sur la peinture suivie d'un test d'adhérence par scotch tape ;
 (**) test de pliage de la tôle à 180°, le rayon de courbure du pli ne permettant pas l'insertion d'une même tôle dans le pli. Suivi d'un test d'adhérence par scotch tape.

[0060] En ce qui concerne la chimie du bain de dépôt, d'une part la concentration en particules dans le bain est comprise entre 0,1 et 10%, et de

préférence entre 0.1 et 1%. D'autre part, du point de vue de la gestion chimique du bain de traitement, on prévoit des moyens de mesure et de régulation du pH en continu, un renouvellement de la solution, une élimination des produits de réaction et un système de mélange adapté pour éviter les turbulences au niveau de la surface du bain, étant entendu que la surface du bain doit être la plus plane possible.

5 [0061] L'épaisseur du dépôt est typiquement de 20 à 5000nm, de préférence de 50 à 1000nm. Le réglage de l'épaisseur est effectué par exemple par des mesures en ligne ellipsométriques ou des mesures nucléaires. Dans le cas de l'immersion dans un bain, les paramètres de contrôle sont notamment la température 10 de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules et le pH du bain. Dans le cas de l'aspersion par gicleurs, les paramètres de contrôle sont notamment la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution vaporisée, le débit des sprays, le pH.

15 [0062] Des additifs peuvent être ajoutés aux particules de base :

- soit pour améliorer la résistance à la corrosion (basées sur des composés minéraux, tels que CrX, MoX, etc., ou organiques) ;
- soit pour favoriser le glissement lors du formage (MoS₂, PTFE, etc.).

20 [0063] Après dépôt, il peut être intéressant d'effectuer un rinçage à base d'une solution aqueuse à quelques pour mille en silane organique. Le but en est double : d'abord, obtenir un bon rinçage du surplus de silice et ensuite profiter de l'occasion pour fonctionnaliser la surface de la couche d'oxyde avec des fonctions organiques de type amine, alcool, epoxy ou encore double liaison carbone-carbone (par exemple acrylate). Ceci permet de renforcer la liaison ultérieure silice/substance 25 organique.

Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

30 [0064] En guise d'exemple d'application de l'invention, on citera ci-après une ligne de revêtement en continu d'une bande d'acier.

30 [0065] Une ligne continue de revêtement au trempé comprend en général les étapes successives suivantes :

- la bande passe en continu dans un four de recuit ;
- elle plonge ensuite dans un bain de métal liquide qui va servir à la revêtir ;
- au sortir du bain, la bande suit un trajet vertical : d'abord, l'excès de métal de revêtement y est enlevé par des essoreurs à gaz et ensuite, ce revêtement se solidifie pendant que la bande monte vers un rouleau supérieur ;

- la bande parcourt enfin un trajet où les opérations suivantes sont appliquées : refroidissement par air, brouillard et/ou trempe à l'eau, laminage d'écrouissage, conversion de surface (chromatage).

[0066] La vitesse de ligne est typiquement de l'ordre de 120 m/min (soit 2 m/s). La température de bande est de l'ordre de 460 °C dans le bain. Dans le cas du revêtement galvanisé, la température diminue graduellement pour atteindre 340 – 390 °C au rouleau supérieur ; elle diminue ensuite progressivement. Dans le cas du revêtement dit "galvanneal" (alliage ZnFe), on réchauffe la bande immédiatement après l'essorage jusqu'à 490 – 560 °C puis on la refroidit avant qu'elle n'atteigne le rouleau supérieur.

[0067] Dans une telle ligne, le revêtement peut-être appliqué par exemple :

- par spray pendant le trajet vertical de la bande vers le rouleau supérieur ou juste après ce rouleau, la température de la bande à cet endroit étant typiquement comprise entre 200 et 350°C ;
- par immersion dans un bain de solution lors d'un trajet vertical descendant.

[0068] Les surfaces traitées sont des métaux ou alliages pouvant être composés de fer (acières), d'aluminium, de zinc ou de cuivre ainsi que les inox. Il est également très intéressant d'utiliser ce procédé de revêtement pour protéger des surfaces revêtues comme les aciers galvanisés (c'est-à-dire les aciers revêtus avec un alliage à base de zinc ou d'aluminium).

[0069] Le procédé de l'invention est applicable à toute pièce métallique de forme particulière (par exemple tubes, profilés, fils, etc.) mais aussi aux bandes métalliques qui seront découpées pour donner des tôles.

[0070] La réalisation de cette couche présente l'avantage de protéger le substrat contre une détérioration prématuée causée par des agents agressifs extérieurs (chimiques, thermiques, mécaniques, etc.). Ce revêtement a également comme avantages :

- de limiter la formation de la corrosion ;
- de créer une couche isolante électriquement, notamment à destination de l'application aux tôles utilisées dans la construction électrique et électronique ;
- d'assurer une protection contre les empreintes digitales en cours de fabrication ou en service ;
- d'améliorer la résistance du produit aux griffes et à l'abrasion.

[0071] Le revêtement de l'invention a également l'avantage d'apporter une meilleure tenue du métal aux différents traitements qu'il va subir par la suite et notamment :

- d'améliorer l'adhérence de revêtements organiques ajoutés ultérieurement pour 5 protéger ou donner un autre aspect (couleur, brillance, etc.) ;
- d'améliorer la résistance d'assemblages collés ;
- d'améliorer l'aptitude au formage.

[0072] Le procédé de l'invention présente aussi l'avantage de pouvoir être réalisé dans une fourchette étroite de temps. Ce temps court est exigé d'une part par la 10 mise en œuvre sur ligne rapide (et donc avec limitation de la longueur du bain ou de l'arrosage) et d'autre part par le produit lui-même, qui demande que la réaction de formation du revêtement soit rapide. Ce choix de la Demanderesse est délibéré est lié à la constitution et à la structure de la couche formée.

[0073] Selon l'invention, le séchage après revêtement étant très rapide, il 15 s'ensuit que l'on peut envoyer directement la bande sur une ligne de "skinpass" (série de rouleaux humides) destinée à modifier les propriétés mécaniques de la bande, sans opération de séchage supplémentaire. A cet égard, l'invention présente l'avantage sur l'état de la technique que, dans le cas d'un bain avec long temps de séjour, la tôle perd sa chaleur dans le bain et l'on doit ajouter une installation de séchage supplémentaire 20 (voir par ex. JP-A-92 96275).

[0074] Outre ces exigences, le procédé de l'invention permet de satisfaire aux exigences actuelles en terme de protection de l'environnement (procédés "chrome-free") et de simplification des procédés.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, de préférence une bande métallique en acier, ledit revêtement déposé sur le substrat 5 comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé :
 - à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes,
 - dans des conditions de pH contrôlé,
 - à haute température du substrat, de préférence supérieure à 200°C,
 - 10 - la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2 secondes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt est effectué sur un substrat constitué d'un métal nu, de préférence d'acier, aluminium, zinc, ou de cuivre, ou d'un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou 15 d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanoparticules comprennent des oxydes, de préférence SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , SnO_2 , ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles 20 et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10%, et de préférence entre 0,1 et 1%.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le pH de ladite solution est adapté de façon à permettre la dissolution et/ou l'enlèvement d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de 25 son contact avec la solution et à conférer aux particules présentes dans la solution une charge électrique suffisante pour éviter tout agglomérat.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de nanoparticules de SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Sb_2O_5 ou de leurs mélanges est basique et de préférence compris entre 9 et 13.
- 30 6. Procédé selon la revendication 3 et 4, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de nanoparticules de ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 , Sb_2O_5 ou de leurs mélanges est acide et de préférence compris entre 1 et 5.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution 35 soit stable pendant le temps de son utilisation.

8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution est basique.

5 9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution est acide.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par immersion de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par projection de la solution sur le substrat au moyen d'un ou plusieurs gicleurs.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à 20 une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que, 25 lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion dudit métal de revêtement.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède un revêtement métallique obtenu par trempage, de 30 préférence par galvanisation au trempé à chaud, ledit dépôt est effectué juste après le dépôt du revêtement métallique.

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que, dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique effectué par trempage, on protège ledit substrat de contacts importants avec l'air.

35 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt en limité dans le temps en faisant varier la

hauteur d'immersion dans le cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le sens de défilement dans le cas d'une projection de la solution par gicleur(s).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant utilisé comprend de l'eau avec 5 éventuellement au moins un co-solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le substrat ou 10 la peinture et/ou pour favoriser le glissement lors du formage.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat revêtu peut être rincé après revêtement au moyen d'eau ou d'une solution à base de silanes organiques ou d'acide carboxylique contenant une fonction susceptible de former ultérieurement une liaison 15 organique forte.

22. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens :

- de mesure et de régulation du pH en continu,
- pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits 20 excédentaires de la réaction,
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le 25 bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain.

24. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 précédentes, caractérisé en ce qu'il ne nécessite aucune opération de séchage supplémentaire après la réalisation proprement dite du revêtement.

26. Installation pour le revêtement d'une bande d'acier par trempage à chaud, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement par mise en œuvre du procédé de revêtement selon l'une quelconque 35 des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit dispositif est situé après les éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première

couche de revêtement, ledit procédé de revêtement étant réalisé dans ce dispositif à une température inférieure d'environ 100°C à la température de solidification, de préférence entre 250 et 350°C.

27. Produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, 5 profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultra-fine au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que ladite couche protectrice comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , ou SnO_2 , sans chrome hexavalent et présente une épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence 10 entre 40 et 500nm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/BE 02/00162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C23C2/26 C23C24/08 C23C2/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2 May 1989 (1989-05-02) & JP 01 011983 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 17 January 1989 (1989-01-17) abstract ---	1-27
Y	WO 00 68460 A (PPG INDUSTRIES OHIO) 16 November 2000 (2000-11-16) page 2, line 1 - line 10 page 3, line 6 -page 4, line 34 page 6, line 8 - line 20 page 7, line 4 - line 8; claims 1-8,15-17 ---	1-27
Y	US 5 853 850 A (MASATOSHI IWAI) 29 December 1998 (1998-12-29) column 10, line 11 -column 12, line 11; claims 1,4,6,12-14,16 ---	1-27

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2003

Date of mailing of the international search report

27/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal	Application No
PCT/BE	02/00162

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 013, no. 134 (C-581), 4 April 1989 (1989-04-04) & JP 63 297576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 5 December 1988 (1988-12-05) abstract --- US 4 818 568 A (TAKENORI DEGUCHI) 4 April 1989 (1989-04-04) column 3, line 67 -column 4, line 2; claims 1,6 --- US 3 379 557 A (GEORGE R. HOOVER) 23 April 1968 (1968-04-23) column 2, line 37 - line 38 column 3, line 33 -column 4, line 38; claims 1-12 --- DE 43 22 465 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 April 1995 (1995-04-06) column 1, line 64 -column 2, line 11 column 2, line 51 - line 59 column 4, line 8 - line 44; claims 1-11 --- DE 199 42 025 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 8 March 2001 (2001-03-08) column 1, line 23 - line 26 column 2, line 5 - line 8 column 2, line 44 - line 45 column 3, line 24 - line 32 , sentence 52 - sentence 54 column 4, line 47 - line 54; claims 1-3 ---	1-3,11, 16,26,27 1,2,4, 11,26,27 1 1-3,26, 27 1-3,26, 27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal	Application No
PCT/BE	02/00162

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 01011983	A	17-01-1989	NONE			
WO 0068460	A	16-11-2000	AU EP WO US	4996600 A 1177328 A1 0068460 A1 6312812 B1		21-11-2000 06-02-2002 16-11-2000 06-11-2001
US 5853850	A	29-12-1998	JP JP JP JP JP CN KR TW	2871558 B2 9137285 A 3282482 B2 9095788 A 10030162 A 1177020 A ,B 213852 B1 401465 B		17-03-1999 27-05-1997 13-05-2002 08-04-1997 03-02-1998 25-03-1998 02-08-1999 11-08-2000
JP 63297576	A	05-12-1988	NONE			
US 4818568	A	04-04-1989	JP JP JP AU AU CA DE EP WO KR JP JP	2078428 C 7096699 B 62050474 A 592364 B2 6223486 A 1254084 A1 3684454 D1 0235297 A1 8701397 A1 9210545 B1 2566203 B2 62156272 A		09-08-1996 18-10-1995 05-03-1987 11-01-1990 24-03-1987 16-05-1989 23-04-1992 09-09-1987 12-03-1987 05-12-1992 25-12-1996 11-07-1987
US 3379557	A	23-04-1968	AT DE GB	268817 B 1521109 A1 1117323 A		25-02-1969 07-08-1969 19-06-1968
DE 4322465	A	06-04-1995	DE	4322465 A1		06-04-1995
DE 19942025	A	08-03-2001	DE	19942025 A1		08-03-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/BE 02/00162

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C2/26 C23C24/08 C23C2/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2 mai 1989 (1989-05-02) & JP 01 011983 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 17 janvier 1989 (1989-01-17) abrégé --- WO 00 68460 A (PPG INDUSTRIES OHIO) 16 novembre 2000 (2000-11-16) page 2, ligne 1 - ligne 10 page 3, ligne 6 -page 4, ligne 34 page 6, ligne 8 - ligne 20 page 7, ligne 4 - ligne 8; revendications 1-8,15-17 ---	1-27
Y	--- -/-	1-27

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *g* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 février 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/02/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Elsen, D

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 853 850 A (MASATOSHI IWAI) 29 décembre 1998 (1998-12-29) colonne 10, ligne 11 -colonne 12, ligne 11; revendications 1,4,6,12-14,16 ---	1-27
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 134 (C-581), 4 avril 1989 (1989-04-04) & JP 63 297576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 5 décembre 1988 (1988-12-05) abrégé ---	1-3,11, 16,26,27
A	US 4 818 568 A (TAKENORI DEGUCHI) 4 avril 1989 (1989-04-04) colonne 3, ligne 67 -colonne 4, ligne 2; revendications 1,6 ---	1,2,4, 11,26,27
A	US 3 379 557 A (GEORGE R. HOOVER) 23 avril 1968 (1968-04-23) colonne 2, ligne 37 - ligne 38 colonne 3, ligne 33 -colonne 4, ligne 38; revendications 1-12 ---	1
A	DE 43 22 465 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 avril 1995 (1995-04-06) colonne 1, ligne 64 -colonne 2, ligne 11 colonne 2, ligne 51 - ligne 59 colonne 4, ligne 8 - ligne 44; revendications 1-11 ---	1-3,26, 27
A	DE 199 42 025 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 8 mars 2001 (2001-03-08) colonne 1, ligne 23 - ligne 26 colonne 2, ligne 5 - ligne 8 colonne 2, ligne 44 - ligne 45 colonne 3, ligne 24 - ligne 32 , phrase 52 - phrase 54 colonne 4, ligne 47 - ligne 54; revendications 1-3 ---	1-3,26, 27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au

Annexes de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/BE 02/00162

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 01011983	A	17-01-1989		AUCUN	
WO 0068460	A	16-11-2000	AU EP WO US	4996600 A 1177328 A1 0068460 A1 6312812 B1	21-11-2000 06-02-2002 16-11-2000 06-11-2001
US 5853850	A	29-12-1998	JP JP JP JP JP CN KR TW	2871558 B2 9137285 A 3282482 B2 9095788 A 10030162 A 1177020 A ,B 213852 B1 401465 B	17-03-1999 27-05-1997 13-05-2002 08-04-1997 03-02-1998 25-03-1998 02-08-1999 11-08-2000
JP 63297576	A	05-12-1988		AUCUN	
US 4818568	A	04-04-1989	JP JP JP AU AU CA DE EP WO KR JP JP	2078428 C 7096699 B 62050474 A 592364 B2 6223486 A 1254084 A1 3684454 D1 0235297 A1 8701397 A1 9210545 B1 2566203 B2 62156272 A	09-08-1996 18-10-1995 05-03-1987 11-01-1990 24-03-1987 16-05-1989 23-04-1992 09-09-1987 12-03-1987 05-12-1992 25-12-1996 11-07-1987
US 3379557	A	23-04-1968	AT DE GB	268817 B 1521109 A1 1117323 A	25-02-1969 07-08-1969 19-06-1968
DE 4322465	A	06-04-1995	DE	4322465 A1	06-04-1995
DE 19942025	A	08-03-2001	DE	19942025 A1	08-03-2001

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B23K 35/363 // 103/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/48641
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00851			(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IN, JP, KR, MX, RU, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1999 (23.03.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 13 023.6 25. März 1998 (25.03.98) DE			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH (DE/DE); Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): Ulrich (DE/DE); Uhlandstrasse 6, D-34246 Vellmar (DE). FREHSE, Joachim (DE/DE); Breithauptstrasse 2, D-30625 Hannover (DE). BECKER, Andreas (DE/DE); Martin-Ottens-Ring 7, D-29331 Lachendorf (DE).			
(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).			

(54) Title: NEW FLUXING AGENTS

(54) Bezeichnung: NEUE FLUSSMITTEL

(57) Abstract

According to the invention components made of aluminium and aluminium alloys can be welded at temperatures of up to 600 °C using a fluxing agent on the basis of alkali fluorozincate or alkali fluoride/zinc fluoride mixtures. Other fluxing agents, for example on the basis of potassium fluoroaluminate can be used in addition. Alkali fluorozincate fluxing agents, especially potassium and cesium fluorozincate fluxing agents, act not only as a fluxing agent but also improve the surface quality since zinc and alkali fluoroaluminates are deposited on the surface of the components. The invention also relates to new fluxing agents on the basis of alkali metal fluorozincates.

(57) Zusammenfassung

Bauteile aus Aluminium und Aluminiumlegierungen können unter Verwendung eines Flußmittels auf Basis von Alkalifluorzinkat oder Alkalifluorid/Zinkfluorid-Gemischen bei Temperaturen von bis zu 600 °C verlötet werden. Andere Fluxe, beispielsweise auf Basis von Kaliumfluorataluminat, können zusätzlich verwendet werden. Alkalifluorzinkat-Fluxe, insbesondere Kalium- und Cesiumfluorzinkat-Fluxe wirken nicht nur als Flux, sondern bilden auch eine Vergütung der Oberfläche, indem Zink und Alkalifluorataluminat auf der Oberfläche der Bauteile abgeschieden werden. Es werden auch neue Flußmittel auf Basis von Alkalimetallfluorozinkaten beschrieben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	S威士忌
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Braußen	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Neue Flußmittel

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf neue Flußmittel zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, ein Lötverfahren und gelötete Bauteile.

Baugruppen (beispielsweise Kühler für Automotoren oder Wärmetauscher) von Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen können durch Verlöten (Hartlöten) dieser Teile hergestellt werden. Mit Vorteil verwendet man ein Flußmittel auf Basis von Fluoraluminat, welches die Oberfläche der miteinander zu verlötzenden Bauteile von oxidischen Anhaftungen befreit. Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat eignen sich besonders gut für Aluminium oder magnesiumarme Aluminiumlegierungen. Ein solches Verfahren wird im britischen Patent 1 438 955 offenbart. Die Herstellung von entsprechenden Flußmitteln wird beispielsweise von Willenberg, US-A 4,428,920 und Meshri, US-A 5,318,764 sowie von Kawase, US-A 4,579,605 beschrieben.

Flußmittel, die Fluoraluminate des Cesiums enthalten, sind beispielsweise bei Suzuki, US-A 4,670,067 und Shimizu, US-A 5,171,377 beschrieben. Derartige Flußmittel, die zusätzlich auch Kaliumfluoraluminat-Flußmittel enthalten können, sind besonders gut geeignet zum Verlöten von Aluminiumlegierungen mit höherem Magnesiumgehalt.

Beim Verlöten geht man so vor, daß man auf die zu verbindenden Bauteile das Flußmittel (beispielsweise in Form einer Aufschlämmung) sowie ein Lotmetall aufbringt. Die Bauteile werden in der gewünschten Position zusammengefügt und

erhitzt. Zunächst schmilzt das Flußmittel und reinigt die Oberfläche, dann schmilzt das Lot. Anschließend lässt man die Teile abkühlen.

Die US-A 5,190,596 lehrt, daß man dem Flußmittel anstelle eines Lotmetalls ein Metall zusetzen kann, welches beim Löten mit dem Aluminium ein Eutektikum bildet. Geeignete Metalle sind Kupfer, Zink und Germanium, insbesondere Silicium.

Der Zusatz von bestimmten Metallfluorsilikaten in bestimmten Mengen kann das Lotmetall überflüssig machen (siehe EP-A 810 057 und die deutsche Patentanmeldung 196 36 897.9). In der letzteren Patentanmeldung wird offenbart, daß ein Gemisch von Kaliumfluoraluminat-Flußmittel und Kaliumfluorsilikat, in welchem das Kaliumfluorsilikat in einer Menge von 6 bis 50 Gew.-% enthalten ist, ein Lotmetall entbehrlich macht.

In der eingangs erwähnten britischen Patentschrift 1,438,955 wird erläutert, daß kleinere Mengen von Alkalimetallzinkfluoriden, bis hin zu 5 Mol-%, im Flußmittel toleriert werden können. Ihre Anwesenheit bringe jedoch keinerlei Vorteile in bezug auf die Senkung des Schmelzpunktes, alle hätten vielmehr den Effekt, den Schmelzpunkt anzuheben. Haramaki, US-A 4,645,119 offenbart Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat, welche 3 bis 30 Gew.-% ZnF₃ gegebenenfalls in Form von KZnF₃ enthalten. Das Zinkfluorid zersetzt sich bei der Löttemperatur, und das metallische Zink bedeckt die gelöteten Teile oder die ganze Oberfläche der miteinander zu verlötzenden Bauteile und verleiht dem Aluminium einen verbesserten Korrosionsschutz.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Anwendungsverfahren sowie neue, dafür verwendbare Flußmittel zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren, den neuen Flux und das neue Flußmittel gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen unter Verwendung eines Flußmittels

auf Basis von komplexen Fluoriden sieht vor, daß das Flußmittel Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid als Flux enthält und man bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 600 °C, vorzugsweise unterhalb von 590 °C, lötet.

Daß Alkalifluorzinkat bzw. Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid bei diesen Temperaturen eine Flußmittelwirkung aufweisen, ist eine unerwartete Erkenntnis. Überraschenderweise wirken Alkalifluorzinkate jedoch als Flußmittel, auch wenn man das Verlöten bei Temperaturen durchführt, die weit unterhalb des Schmelzpunktes des verwendeten Alkalifluorzinkats liegen. Die Schmelzpunkte von $KZnF_3$ und K_2ZnF_4 liegen z. B. bei 870 °C und 737 °C, es dürfte also bei Temperaturen unterhalb von 600 °C gar nicht zu einem Lötvorgang kommen. Es bietet sich folgende Erklärung an: in Anwesenheit lotbildender Komponenten wie z. B. Silicium bildet sich ein Al-Si-Eutektikum. Dies generiert aufgrund elektrochemischer Vorgänge ein Alkalifluoraluminat-Flußmittel in situ; beispielsweise wird angenommen, daß $KZnF_3+Al$ (aus der Al-Si-Legierung) sich unter Bildung von $KAlF_4$ oder KF und AlF_3 und Zn-Metall umsetzt. Dies ist allerdings nur ein Erklärungsversuch, der die Phänomene wie den Lötvorgang und die Bildung von Zn erklären könnte.

Gemische von Alkalifluorid (bzw. Alkalifluoriden) und Zinkfluorid ergeben brauchbare Lötungen. Das Molverhältnis von Alkalifluorid zu Zinkfluorid kann im Bereich etwa 1:1 liegen, z. B. von 1:1,05 bis 1,05:1. Es kann aber auch eine der beiden Komponenten im größeren Überschuß vorliegen, besonders das Zinkfluorid. Bevorzugt setzt man allerdings Alkalifluorzinkate ein, denn sie ergeben bessere Lötungen.

Der Begriff "Alkalifluorzinkat" im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt Verbindungen der allgemeinen Formel $(MF)_x \cdot (ZnF_2)_y$, wobei M = Li, Na, K, Rb, Cs und $0 > x \geq 4$ sowie $0 > y \geq 4$. "Alkalifluorid" umfaßt die Fluoride von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cesium.

Bevorzugt sind x und y ganze Zahlen, nämlich unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4; x und y können aber auch in einem substöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen. Entweder x, y oder beide sind dann zwar größer als 0, stellen aber keine ganze Zahl dar. In diesem Fall ist es bevorzugt, wenn y größer ist als x.

Der Begriff "Flußmittel" umfaßt im Rahmen der vorliegenden Erfindung jene Verbindungen, welche die beim Löten erwünschte oberflächenreinigende Wirkung (insbesondere Entfernung oxidischer Schichten) aufweisen. Das Flüßmittel kann aus Alkalifluorzinkat bestehen; andere Flüßmittel sind dann nicht enthalten. Das Flüßmittel kann auch andere Flüßmittel neben Alkalifluorzinkat aufweisen. Beispielsweise kann das Flüßmittel eine Mischung von Alkalifluorzinkat mit Alkalifluoraluminat, beispielsweise Kaliumfluoraluminat und/oder Cesiumfluoraluminat, darstellen. Das Alkalifluorzinkat kann als reine Verbindung oder als Gemisch von Alkalifluorzinkaten vorliegen. Beispielsweise kann man reines Kaliumfluorzinkat oder reines Cesiumfluorzinkat einsetzen. Dabei kann es sich um Verbindungen handeln, die in einer oder mehreren Phasen vorliegen. Beispielsweise kann man reines $KZnF_3$, oder aber Gemische von $KZnF_3$ und K_2ZnF_4 einsetzen. Man kann aber auch entsprechende Gemische mit verschiedenen Alkalimetallkationen verwenden.

Bevorzugte Fluorzinkate sind Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluorzinkat. Diese können natürlich auch als Gemisch enthalten sein.

Sofern Cesiumfluorzinkat als einziges Fluorzinkat im Flüßmittel enthalten ist, liegt es in einer Menge von 5 oder mehr Gew.-% vor. Vorzugsweise ist das Alkalifluorzinkat in einer Menge von mehr als 30 Gew.-% insbesondere in einer Menge von 50 oder mehr Gew.-% im Flüßmittel enthalten. Die Prozentangaben beziehen sich auf das als 100 Gew.-% gesetzte Flüßmittel. Sofern es sich nicht um reine Alkalifluorzinkat-Flüßmittel handelt, stellen andere Flüßmittel den Rest auf

100 Gew.-% des Gemisches dar, insbesondere Flußmittel auf Basis von Kalium- und/oder Cesiumfluoraluminat.

Das Flußmittel kann vielfach als solches, ohne Zusatz von Hilfsstoffen, eingesetzt werden. Beispielsweise können lotplattierte Aluminiumbleche mit reinem Flußmittel verlötet werden. Neben dem Flußmittel können anwendungsfertige Zusammensetzungen gewünschtenfalls Hilfsstoffe umfassen. Das Flußmittel kann auch Hilfsstoffe enthalten wie Bindemittel, Dispergiermittel, Lotmetall, Lotmetall-Vorstufen, lotbildende Materialien wie Metallfluorsilikate, insbesondere Alkali-fluorsilikate, oder Stabilisatoren. Im erfindungsgemäßen Verfahren sind Flußmittel aus reinem Alkalimetallfluorzinkat sowie Flußmittel, die zusätzlich Kaliumfluoraluminat und/oder Hilfsstoffe enthalten, sehr gut anwendbar.

Sofern Bindemittel im Flußmittel enthalten ist, ist es zweckmäßig in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% enthalten. Sofern Lotmetall im Flußmittel enthalten ist, ist es zweckmäßig in einer Menge von 25 bis 75 Gew.-% enthalten. Das Flußmittel kann wie in den US-Patenten 5,100,048 und 5,190,596 beschrieben, lotbildende Metalle wie Silicium, Kupfer oder Germanium beigemischt enthalten. Diese sind dann in einer Menge von ca. 10 bis ca. 80 Gew.-% enthalten. Die vorstehend beschriebenen Mengenangaben können auch unter- oder überschritten werden. Die effektiv wirksame Mindest- oder Maximalmenge kann durch Handversuche (Lötversuche) ermittelt werden.

Als Lotmetall-Vorstufe kann auch Metallfluorsilikat, wie Alkalifluorsilikat, beispielsweise Kaliumhexafluorsilikat enthalten sein. Sofern es enthalten ist, liegt die Menge zweckmäßig im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%.

Die vorstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das als 100 Gew.-% gesetzte gesamte Flußmittel.

Wie in der DE-Anmeldung 196 36 897.9 gezeigt wird, kann lotfrei gelötet werden, wenn mindestens 6 Gew.-% K_2SiF_6 im Flußmittel enthalten sind. Das gleiche trifft laut

EP-A 810 057 für Flußmittel zu, die 7 bis 15 Gew.-% Metallfluorsilikate wie Cs_2SiF_6 , CsHSiF_6 , oder CsKSiF_6 enthalten. Bei K_2SiF_6 sind hierfür 25 bis 50, ja sogar bis 75 Gew.-% vorteilhaft. Aber auch wenn Metallfluorsilikate in geringen Mengen im Flußmittel enthalten sind, beispielsweise in einer Menge von 1 bis weniger als 6 Gew.-%, werden die Flußmittelienschaften hinsichtlich der Benetzungseigenschaften der zu lötenden Oberfläche, aber auch der Schmelzpunkt des Flußmittels positiv beeinflußt.

Bei einem geplanten Einsatz des Flußmittels in Form einer Aufschlämmung können auch noch Dispergiermittel enthalten sein, die die Suspension stabilisieren.

Das Flußmittel kann in bekannter Weise auf die zu verbindenden Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgebracht werden. Die Trockenapplikation auf Basis von elektrostatischer Sprühtechnologie ist aufgrund der guten Fluidisierungseigenschaften der Flußmittel möglich. Alternativ kann man das Flußmittel in Form von wäßrigen bzw. organischen Suspensionen oder als Paste auf die zu verbindenden Werkstoffe applizieren. Wäßrige oder organische Aufschlämmungen enthalten zweckmäßig 15 bis 75 Gew.-% des Flußmittels. Man kann auch Suspensionen des Flußmittels in organischen Flüssigkeiten, zweckmäßig die üblicherweise als organische Lösungsmittel verwendete Substanzen wie Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol sowie Polyole einsetzen. Andere organische Flüssigkeiten ("carrier") sind Ether, z. B. Diethylenglycolmonobutylether, Ketone wie Aceton, Ester von Alkoholen, Diolen oder Polyolen. Binder für die Anwendung als Paste ist z. B. Ethylcellulose. Mittels Filmbildnern, gewöhnlich Polymere, die in organischen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, löslich sind, können Flußmittel mit gegebenenfalls Lot oder Lot-Vorstufe auf das Werkstück aufgebracht werden und ergeben nach dem Verdampfen des Lösemittels einen fest haftenden Film. Geeignete Polymere sind z. B. (Meth-)Acrylate. Beim Löten verdampft der Filmbildner dann.

Bei der Anwendung kann das Lotmetall, sofern benötigt, im Flussmittel enthalten sein (als beigemischtes Pulver), es kann als Plattierung auf den zu verlötzenden Bauteilen bereits aufgebracht sein oder zusätzlich zum Flussmittel aufgebracht werden.

Die Löttemperatur ist abhängig vom verwendeten Lot oder dem lotbildenden Metall oder Stoff. Unterhalb einer Lotmetall-Liquidustemperatur von 450 °C spricht man definitionsgemäß vom Weichlöten (= "soldering"), darüber hinaus vom Hartlöten (= "brazing"). Es gibt niedrigschmelzende Lote, wie z. B. Zink-Aluminium-Lote, die bereits ab 390 °C oder reines Zink-Lot, das bereits ab 420 °C zum Verlöten verwendet werden kann. Andere Lote können bei höherer Temperatur verlötet werden. Al-Si-[Cu]-Lote kann man ab [530 °C] bzw. 575 °C verwenden.

Im allgemeinen reicht eine Löttemperatur bis 600 °C aus. Bevorzugt lötet man bei 390 °C bis 600 °C, insbesondere bei 420 bis 590 °C. Dabei herrscht Umgebungsdruck. Ein Löten, z. B. im Vakuum, unter Verdampfen des Flussmittels, wie in der JP-A 03/099 795 beschrieben, fällt nicht unter die vorliegende Erfindung. Man kann Flammen- oder Ofen-löten, insbesondere in inerter Atmosphäre (z. B. N₂-Atmosphäre).

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man bekannte Flussmittel einsetzen. Die japanische Anmeldung 71/293 699 offenbart beispielsweise Flussmittel bestehend aus Kaliumfluor-zinkat in einem bestimmten molaren Verhältnis. Die US-A 4,645,119 offenbart ein Flussmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat, welches auch Kaliumfluorzinkat enthält. Das Kaliumfluorzinkat wurde als Zusatz zur Korrosionsverbesserung eingesetzt, nicht als Flussmittel. Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 659 519 offenbart ein Flussmittel zum Aluminiumlöten, welches Kaliumfluorid, Zinkfluorid und Aluminiumfluorid innerhalb bestimmter Bereiche enthält. Möglicherweise sind hier Kaliumfluorzinkate enthalten.

Im folgenden werden neue Flußmittel beschrieben, die im erfindungsgemäßen Verfahren brauchbar sind und ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Flußmittel, brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, welches Alkalimetallfluorzinkat und Lotmetall oder insbesondere eine Lotmetall-Vorstufe enthält sowie gegebenenfalls Alkalimetallfluoraluminat und gegebenenfalls Hilfsmittel oder daraus besteht. Alkali bedeutet vorzugsweise Kalium, Cesium und Rubidium. Bevorzugtes Alkalimetallfluorzinkat sind Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat; bevorzugte Lotmetall-Vorstufe ist Silicium, Kupfer, Zink oder Germanium oder ein Metallfluorsilikat, vorzugsweise ein Alkalimetallfluorsilikat, insbesondere Kaliumfluorsilikat und/oder Cesiumfluorsilikat. Gewünschtenfalls können übliche Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator enthalten sein. Bereits ab 2 Gew.-% Alkalifluorzinkat sind schon positive Einflüsse auf das Lötverhalten feststellbar. Die Hilfsmittel, beispielsweise Binder, können in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels enthalten sein. Das Flußmittel enthält gemäß einer Ausführungsform vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat (als einzigen flußmittelwirksamen Bestandteil) und 5 bis 95 Gew.-% Lot oder Lotmetall-Vorstufe, oder es besteht aus ihnen.

Sofern zusätzlich zum Alkalifluorzinkat und Lotmetall oder Lotmetall-Vorstufe noch Alkalifluoraluminat im Flußmittel enthalten ist, betragen die Mengen vorzugsweise 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluorzinkat, 5 bis 90 Gew.-% Lot oder Lotmetall-Vorstufe und 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluoraluminat. Das Flußmittel kann aus diesen Bestandteilen bestehen, oder es können Hilfsmittel in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels, enthalten sein. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Flußmittel Alkalifluorzinkat, Alkalifluoraluminat sowie mindestens eine Lotmetall-Vorstufe. Bevorzugtes Alkalifluorzin-

kat ist Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluorzinkat, bevorzugte Lotmetall ist Silicium, Germanium, Zink oder Kupfer oder Alkalimetallfluorsilikat, vorzugsweise Kaliumfluorsilikat oder Cesiumfluorsilikat. Das Flußmittel kann aus den vorgenannten Bestandteilen bestehen. Das Alkalimetallfluorzinkat ist bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, das Alkalimetallfluoraluminat in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% und die Lotmetall-Vorstufe in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% im Flußmittel enthalten. Gewünschtenfalls können übliche Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator (für die Suspension) enthalten sein, vorzugsweise dann in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels.

Noch ein Gegenstand der Erfindung ist ein Flußmittel, welches brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen ist und mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 5 Mol-%, aber weniger als 100 Gew.-% Cesiumfluorzinkat sowie Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat als Rest auf 100 Gew.-% enthält. Dieses Flußmittel enthält vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, insbesondere 50 oder mehr Gew.-% an Cesiumfluorzinkat. Vorteil dieses Flußmittels, welches gewünschtenfalls die üblichen Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator enthalten kann, ist, daß man auch magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen sehr gut löten kann. Dies wird auf das Cesium-Kation zurückgeführt. Alternativ sind deshalb auch Gemische von Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluoraluminat oder Cesiumfluorzinkat sehr gut brauchbar.

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Flußmittels bzw. des erfindungsgemäßen Flußmittels hergestellte Baugruppen aus verlötzten Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Herstellung der benötigten Alkalifluorzinkate kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann man Alkalifluorid, z. B. Cesiumfluorid oder Kaliumfluorid, mit Zinkfluorid im gewünschten Verhältnis aufschmelzen. Alternativ kann man in wässriger Lösung arbeiten. So kann man aus

wäßriger Lösung Alkalifluoride und Zinkfluorid unter Bildung von Alkalizinkfluorid zur Reaktion bringen und das ausgefallene Alkalizinkfluorid gewünschtenfalls isolieren. Hierzu wird eine Zinkfluorid-Lösung, die gewünschtenfalls frisch aus Zinkoxid und wäßriger HF hergestellt worden ist, mit einer Kaliumfluorid-Lösung, die gewünschtenfalls frisch aus Kaliumhydroxid und wäßriger HF erhalten worden ist, umgesetzt werden. Die Aufarbeitung erfolgt derart, daß man den ausgefallenen Feststoff von der wäßrigen überstehenden Lösung abtrennt und dann trocknet. Eine andere Vorgehensweise sieht vor, eine Lösung von Alkalibifluoriden (d. h. Addukte von HF und Alkalifluorid) mit Zinkoxid umzusetzen. So kann man das Alkalifluorid und/oder das Zinkfluorid durch Umsalzen anderer Alkali- bzw. Zinksalze mittels HF oder Alkali- oder Ammoniumbifluorid in der Lösung erzeugen.

Informationen über Phasendiagramme, basierend auf Thermo- und Röntgenanalysen, werden von O. Schmidt-Dumont und Horst Bornefeld in Z. anorg. allgem. Chem. 287 (1956), Seiten 120 bis 137 beschrieben. Informationen über $Cs_4Zn_3F_{10}$ werden von D. Babel in Z. Naturforsch. 20a (1965), Seiten 165 und 166 beschrieben. Eine neue Methode zur Herstellung von Fluorometallaten wird von M. K. Chaudhuri, S. K. Ghosh und Z. Hiese in J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), Seiten 1763 bis 1964 beschrieben.

Anders als im Stand der Technik angenommen, eignen sich Alkalifluorzinkate als Flussmittel beim Aluminiumlöten bzw. Löten von Aluminiumlegierungen wie Mg-Al-Legierungen bei Temperaturen von 600 °C und weniger. Das Arbeiten im Vakuum mit Flussmittel-Dampf ist nicht nötig. Der Rückstand ist nicht korrosiv und kann überlackiert werden. Die Palette der bekannten Flussmittel wird in unvorhersehbarer Weise bereichert.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiele**Beispiel 1:**

Herstellung von Kaliumfluorozinkat (JF 009400)

Zinkoxid wird mit wäßriger HF zu einer Zinkfluorid-Lösung umgesetzt (Lösung 1). Lösung 1 wird unter Röhren zu einer zuvor hergestellten wäßrigen KF·HF-Lösung (Lösung 2 aus 23,3 g KF und 16 g HF) gegeben. Es wird eine Stunde nachgerührt und vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird bei 110 °C im Umluftschränk getrocknet.

Ausbeute: 95,4 % (d.Th.)

Analyse: XRD bestätigt reines KZnF₃; Identifizierung mit Referenzspektrum (s. Figur 1/7).

DTA bis 650 °C keine erkennbare Phasenumwandlung

Beispiel 2:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009403)

30 g CsOH wird mit wäßriger HF zu CsF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 52,8 % (d.Th.)

Analyse: 33,9 % Cs, 37,9 % Zn
XRD lt. Anlage, kein Referenzspektrum vorhanden
(s. Figur 2/7).

DTA: mehrere Onsets, insbesondere bei 368,5 °C,
558,8 °C und 664,6 °C.

Beispiel 3:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009404)

60 g CsOH wird mit wäßriger HF zu CsF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 16 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 52,8 % (d.Th.)

Analyse: 49,0 % Cs, 27,2 % Zn

XRD lt. Anlage, kein Referenzspektrum vorhanden
(s. Figur 3/7).

DTA: kleiner Onset 499 °C, Hauptpeak bei 583 °C Onset.

Beispiel 4:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009415)

Wie in Beispiel 3, jedoch wird bei ca. 90 °C für 2,5 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 67,3 % (d.Th.)

Analyse: 58 % Cs 26,1 % Zn

XRD (s. Figur 4/7) kein Referenzspektrum vorhanden.

Beispiel 5:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009418)

45 g CsOH wird mit wäßriger HF zu CsF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben und bei ca. 80 °C für 2 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 73,5 % (d.Th.)

Analyse: 85,5 % Cs 36,2 % Zn

XRD, kein Referenzspektrum vorhanden (s. Figur 5/7).

DTA: Onsets bei 502,4 °C, 556,3 °C und 586,4 °C.

Beispiel 6:

Herstellung von Natriumfluorozinkat (JF 009419)

16 g NaOH wird mit wäßriger HF zu NaF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 32,6 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 95,0 % (d.Th.)

Analyse: XRD, Identifizierung mit Referenzspektrum 20 11 82 (s. Figur 6/7).

DTA: Onset bei 648,4 °C.

Beispiel 7:

Herstellung von Rubidiumfluorozinkat (JF 009420)

20,5 g RbOH wird mit wässriger HF zu RbF-HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 93,8 % (d.Th.)

Analyse: XRD, Referenzspektrum 20 10 16 (s. Figur 7/7).

DTA: Maxima bei 638,6 °C und 683,9 °C.

Löttests

Allgemeine Lötbedingungen:

Auf einem Aluminium- bzw. AlMg-Coupon [25x25 mm], mit bzw. ohne Lot oder Lotplattierung, wird, um eine homogene Verteilung des Flussmittels auf der Oberfläche zu erhalten, eine definierte Menge Flussmittel mit ein bis zwei Tropfen Isopropanol auf der Couponoberfläche verrieben. Anschließend wird dieser Coupon mit einem Aluminiumwinkel [ca. 45°, Länge 40 mm, Höhe 5 mm] versehen und gewartet, bis das Isopropanol abgedampft ist. Dieser Coupon wird dann in den von einer kontrollierten Atmosphäre [Stickstoff Taupunkt -40 °C] durchfluteten, vorgeheizten Lötofen [ca. 400 °C bei ZnAl-Loten, ca. 520 °C bei AlSi(Cu)-Loten] plaziert (sogenanntes CAB-Brazing) und auf Löttemperatur [Verlöten des Winkels mit dem Coupon, je nach Lot auf bis zu 600 °C] aufgeheizt [sogen. CAB Brazing Prozesses]. Nocolok® ist Kaliumfluoraluminat.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wobei das Flussmittel Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid enthält und man bei einer Temperatur im Bereich von 390 °C bis 600 °C, vorzugsweise von 420 bis 600 °C, lötet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Flussmittel Kalium- und/oder Cesiumfluorzinkat enthalten ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, sofern Cesiumfluorzinkat im Flussmittel enthalten ist, dies in einer Menge von mehr als 5 Mol-% vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat in einer Menge von mehr als 30 Gew.-% im Flussmittel enthalten ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat in einer Menge von 50 oder mehr Gew.-% im Flussmittel enthalten ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flussmittel aus Alkalifluorzinkat oder aus Alkalifluorid und Hilfsmittel besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 590 °C lötet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Alkalifluorzinkat Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat in einer Menge von bis zu 95 Gew.-% enthalten ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Hilfsmittel wie Binder, Lotmetall, Lotmetall-Vorstufen oder Stabilisator für Suspensionen enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Metallfluorsilikat, vorzugsweise Alkalifluorsilikat, enthält.

11. Abwandlung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum lotfreien Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wobei das Flußmittel Metallfluorsilikat, vorzugsweise Alkalifluorsilikat, insbesondere Kaliumfluorsilikat, in einer Menge von mindestens 5 bis 95 Gew.-% als Lotmetall-Vorstufe enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel in Form einer wässrigen oder alkoholischen Aufschämmung eingesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man unter kontrollierter Atmosphäre lötet oder in der nichtoxidierenden Flamme.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mg-haltige Legierungen des Aluminiums lötet.

15. Flußmittel brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend oder bestehend aus Alkalimetallfluorzinkat, Lotmetall-Vorstufe sowie gegebenenfalls Alkalimetallfluoraluminat.

16. Flußmittel brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend mehr als 5 Mol-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, aber weniger als 100 Gew.-% Cesiumfluorzinkat.

17. Flußmittel enthaltend oder bestehend aus 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat und 5 bis 95 Gew.-% Lotmetall, Lotmetall-Vorstufe, wie Silicium, Kupfer, Zink und/oder Germanium, oder Alkalifluorsilikat.

18. Flußmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluorzinkat, 5 bis 90 Gew.-% Lotmetall-Vorstufe und 5 bis 90 Gew.-% Kaliumfluoraluminat enthält oder daraus besteht.

19. Flußmittel enthaltend 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat und 95 bis 5 Gew.-% Alkalifluorsilikat, oder daraus bestehend.

20. Flußmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß Alkali für Kalium, Cesium oder Rubidium steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 99/00851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B23K35/363 //B23K103/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 659 519 A (NIPPON DENSO CO) 28 June 1995 (1995-06-28) cited in the application claims; examples -----	1
X	EP 0 399 050 A (FURUKAWA ALUMINIUM) 28 November 1990 (1990-11-28) example 12 -----	1,2,15, 20
X	EP 0 131 444 A (HITACHI LTD) 16 January 1985 (1985-01-16) cited in the application page 5 - page 6 -----	1,15
X	US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUYA) 6 March 1990 (1990-03-06) claims; examples -----	1,9,10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

30 July 1999

Date of mailing of the International search report

06/08/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Mollet, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In	national Application No
PCT/DE 99/00851	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 438 955 A (ALCAN RES & DEV) 9 June 1976 (1976-06-09) cited in the application ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18 July 1991 (1991-07-18) & JP 03 099795 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 24 April 1991 (1991-04-24) cited in the application abstract ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 175 (M-596), 5 June 1987 (1987-06-05) & JP 62 006774 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 13 January 1987 (1987-01-13) abstract ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 160 (M-592), 23 May 1987 (1987-05-23) & JP 61 293699 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 24 December 1986 (1986-12-24) abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/DE 99/00851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0659519	A 28-06-1995	JP 7227695 A AU 682419 B AU 8166194 A		29-08-1995 02-10-1997 29-06-1995
EP 0399050	A 28-11-1990	JP 2258162 A JP 2258163 A JP 2258164 A JP 2147164 A JP 2169198 A JP 2685859 B AU 625442 B AU 4637289 A CA 2006428 A CA 2006659 A WO 9006204 A		18-10-1990 18-10-1990 18-10-1990 06-06-1990 29-06-1990 03-12-1997 09-07-1992 26-06-1990 23-06-1990 23-06-1990 14-06-1990
EP 0131444	A 16-01-1985	JP 1483279 C JP 60015064 A JP 63028705 B CA 1220194 A DE 3469414 A US 4645119 A		27-02-1989 25-01-1985 09-06-1988 07-04-1987 31-03-1988 24-02-1987
US 4906307	A 06-03-1990	JP 1202396 A JP 2607585 B JP 1104497 A JP 1143796 A JP 4075119 B CA 1320416 A		15-08-1989 07-05-1997 21-04-1989 06-06-1989 27-11-1992 20-07-1993
GB 1438955	A 09-06-1976	ZA 7305010 A AU 5864973 A CA 1046208 A CH 582040 A IT 991492 B JP 1290530 C JP 50039660 A JP 58027037 B SU 1094580 A US 3951328 A		29-01-1975 30-01-1975 16-01-1979 30-11-1976 30-07-1975 29-11-1985 11-04-1975 07-06-1983 23-05-1984 20-04-1975
JP 03099795	A 24-04-1991	NONE		
JP 62006774	A 13-01-1987	NONE		
JP 61293699	A 24-12-1986	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 99/00851

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B23K35/363 //B23K103/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B23K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 659 519 A (NIPPON DENSO CO) 28. Juni 1995 (1995-06-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
X	EP 0 399 050 A (FURUKAWA ALUMINIUM) 28. November 1990 (1990-11-28) Beispiel 12 ---	1, 2, 15, 20
X	EP 0 131 444 A (HITACHI LTD) 16. Januar 1985 (1985-01-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 5 - Seite 6 ---	1, 15
X	US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUYA) 6. März 1990 (1990-03-06) Ansprüche; Beispiele ---	1, 9, 10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" Weiteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juli 1999	06/08/1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 34-040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 34-0-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Mollet, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In:	Internationales Aktenzeichen
PCT/DE	99/00851

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 438 955 A (ALCAN RES & DEV) 9. Jun 1976 (1976-06-09) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18. Juli 1991 (1991-07-18) & JP 03 099795 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 24. April 1991 (1991-04-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 175 (M-596), 5. Juni 1987 (1987-06-05) & JP 62 006774 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 13. Januar 1987 (1987-01-13) Zusammenfassung ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 160 (M-592), 23. Mai 1987 (1987-05-23) & JP 61 293699 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 24. Dezember 1986 (1986-12-24) Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 99/00851

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0659519 A	28-06-1995	JP	7227695 A	29-08-1995
		AU	682419 B	02-10-1997
		AU	8166194 A	29-06-1995
EP 0399050 A	28-11-1990	JP	2258162 A	18-10-1990
		JP	2258163 A	18-10-1990
		JP	2258164 A	18-10-1990
		JP	2147164 A	06-06-1990
		JP	2169198 A	29-06-1990
		JP	2685859 B	03-12-1997
		AU	625442 B	09-07-1992
		AU	4637289 A	26-06-1990
		CA	2006428 A	23-06-1990
		CA	2006659 A	23-06-1990
		WO	9006204 A	14-06-1990
EP 0131444 A	16-01-1985	JP	1483279 C	27-02-1989
		JP	60015064 A	25-01-1985
		JP	63028705 B	09-06-1988
		CA	1220194 A	07-04-1987
		DE	3469414 A	31-03-1988
		US	4645119 A	24-02-1987
US 4906307 A	06-03-1990	JP	1202396 A	15-08-1989
		JP	2607585 B	07-05-1997
		JP	1104497 A	21-04-1989
		JP	1143796 A	06-06-1989
		JP	4075119 B	27-11-1992
		CA	1320416 A	20-07-1993
GB 1438955 A	09-06-1976	ZA	7305010 A	29-01-1975
		AU	5864973 A	30-01-1975
		CA	1046208 A	16-01-1979
		CH	582040 A	30-11-1976
		IT	991492 B	30-07-1975
		JP	1290530 C	29-11-1985
		JP	50039660 A	11-04-1975
		JP	58027037 B	07-06-1983
		SU	1094580 A	23-05-1984
		US	3951328 A	20-04-1975
JP 03099795 A	24-04-1991	KEINE		
JP 62006774 A	13-01-1987	KEINE		
JP 61293699 A	24-12-1986	KEINE		



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 44 454 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
B 23 K 35/362

⑯ Aktenzeichen: 100 44 454.7
⑯ Anmeldetag: 8. 9. 2000
⑯ Offenlegungstag: 12. 7. 2001

DE 100 44 454 A 1

⑯ Unionspriorität:

09/460,903 14. 12. 1999 US

⑯ Anmelder:

Ford Global Technologies, Inc., Dearborn, Mich., US

⑯ Vertreter:

Neidl-Stippler und Kollegen, 81679 München

⑯ Erfinder:

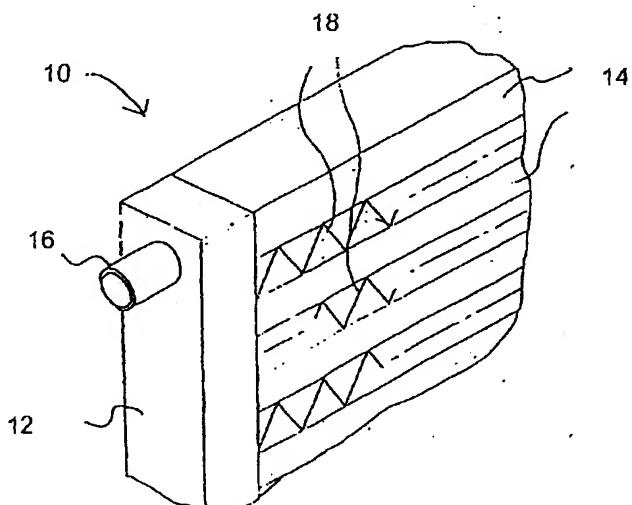
Grab, Gerald Adam, Trenton, Mich., US; Evans, Timothy Van, Ann Arbor, Mich., US; Zaluzec, Matthew John, Canton, Mich., US; Hale, Wendy L., Saline, Mich., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Flußmittel für das CAB-Löten von Aluminiumwärmetauschern

⑯ Die Erfindung betrifft ein Flußmittel für das CAB-Löten von Aluminiumwärmetauschern mit Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kaliumaluminiumfluorid, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-% vorliegt, Rest Kaliumaluminiumfluorid.



DE 100 44 454 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Flüssmittel zum CAB-Löten nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1, Wärmetauscher nach Patentanspruch 7 sowie ein Lötverfahren nach Patentanspruch 14, die sich für Aluminiumwärmetauscher für Kraftfahrzeuge besonders eignen.

Es ist bekannt, Kraftfahrzeuge mit Wärmetauschern, wie Kondensern, Verdampfern, Heizkernen und Kühlern auszurüsten. Diese Wärmetauscher haben alternierende Reihen von Rohren oder Platten mit gewellten Rippen aus einem Metallmaterial, wie Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Typischerweise werden die Wärmetauscher zuerst zusammengebaut und dann verlötet. Bisher wurden die Wärmetauscher in einem Vakuumofen gelötet. Kürzlich wurde ein Verfahren, das als "gesteuerte Atmosphäre (CAB)" Ofenlöten bekannt ist, mit nicht korrodieren Flüssmitteln eingesetzt. Das CAB-Ofenlöten ist auf Grund verbesserter Ausbeuten, niedrigerer Ofenwartungserfordernisse und größerer Lötstellenhaltbarkeit gegenüber dem Vakuumofenlöten bevorzugt.

Es ist auch bekannt, daß das CAB-Ofenlöten, das zur Zeit für die Herstellung von Aluminiumwärmetauschern eingesetzt wird, die Verwendung von Flüssmitteln erfordert, solche auf Chlorid- oder Fluoridbasis, die auf den zusammengebaute Wärmetauscher vor Eintreten desselben in den CAB-Lötofen aufgebracht werden. Bevorzugt ist das Flüssmittel Kalium-Aluminium-Fluorid, das auch als Nocolok™ bekannt ist. Der Einsatz von Flüssmittelagentien bei konventionellen Aluminiumwärmetauschern fördert die Dissoziation und das Aufbrechen von nativen Aluminiumoxid- und Magnesiumoxidschichten auf den Oberflächen der Aluminiumwärmetauscher, um das Benetzen durch die geschmolzene Überzugsschicht zwischen aufeinanderpassenden Komponenten zu fördern und schafft eine robuste Lötverbindung. Das Flüssmittelaufbringen wird durch Aufbringen des Flüssmittels auf die zusammengebauten Aluminiumwärmetauscher durch Suspension des Flüssmittels in Wasser, Aufbringen des Flüssmittels auf das Äußere des Wärmetauschers und so dann gründliches Trocknen des Wärmetauschers im Ofen zur Entfernung von überschüssigem Wasser durchgeführt.

Der Mechanismus für die Reduktion des nativen Aluminiumoxids ist für das Nocolok™ Flüssmittel-Verfahren gut eingeführt. Bei niedrigem Magnesiumgehalt (weniger als 0,25 Gew.-% Magnesium) der zu verlögenden Blecke für die Herstellung des Aluminiumwärmetauscher kann Nocolok™ wirksam die Oxide reduzieren, den Beschichtungsfluß so wie den Lötmittelfluß fördern. Aluminiumlöbleche mit höherem Magnesiumgehalt haben nicht das gleiche Oberflächenoxid sondern stattdessen ein komplexeres Oxid mit Magnesium. Die Anwesenheit von Magnesium ändert nicht nur die Oxidschicht zu einem Aluminium-Magnesium-Spinellkomplex, sondern es ist auch wohlbekannt, daß Magnesium das Nocolok™-Flüssmittel vergiftet, das dann als Oxidreduktionsmittel inaktiv wird. Um diesen Auswirkungen entgegenzuwirken, fördert die Zugabe von Lithiumfluorid zu Nocolok™ wirksam die chemische Aktivität des Flüssmittels, wodurch der Gehalt an komplexen Oxiden verringert werden kann. Wenn LiF zum Nocolok-Flüssmittel dazugegeben wird, erhöht dieses den Schmelzpunkt des Flüssmittels über 595°C, was oberhalb des Schmelzpunktes der Beschichtung auf dem Aluminiumlöblech ist.

Obwohl das oben genannte Nocolok™-Flüssmittel beim Löten von Aluminiumwärmetauschern funktioniert, hat es den Nachteil, daß das Flüssmittel lediglich bei Aluminiumlöblechen mit niedrigem Magnesiumgehalt effektiv arbeitet. Demzufolge funktioniert dieses Flüssmittel nicht bei hochfesten Aluminiumlöblechlegierungen, die mehr als 0,25 Gew.-% Magnesium als Legierungselement enthalten. Das Flüssmittel hat auch den Nachteil, daß es nicht umweltfreundlich ist.

Es ist demzufolge Aufgabe der Erfindung, ein umweltfreundliches Flüssmittel zu schaffen, das wirksam Aluminiumwärmetauscher mit einem hohen Magnesiumgehalt beim CAB-Löten löten kann.

Die Aufgabe wird erfahrungsgemäß durch ein Flüssmittel des Patentanspruches 1 gelöst. Ferner bezieht sich die Erfindung auch auf einen Wärmetauscher nach Patentanspruch 7 sowie ein Verfahren zum Löten eines Aluminiumwärmetauschers nach Patentanspruch 14. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Demzufolge bezieht sich die Erfindung auf Flüssmittel für das CAB-Löten eines Aluminiumwärmetauschers, eingeschlossen Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kalium-Aluminium-Fluorid. Das Caesiumfluorid ist zu etwa 0,1 bis etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid zu etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% anwesend, wobei Kalium-Aluminium-Fluorid den Rest bildet.

Ein Vorteil der Erfindung ist, daß ein Flüssmittel für das CAB-Löten von Aluminiumwärmetauschern für Kraftfahrzeuge geschaffen wird, das eine Zusammensetzung mit Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kalium-Aluminium-Fluorid aufweist, um den Abbau von Oxidschichten zu fördern. Ein weiterer Vorteil in der Erfindung besteht darin, daß das Flüssmittel umweltfreundlich ist. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das Flüssmittel wirksam Aluminiumwärmetauscher, hergestellt aus Aluminiumlöblech mit einem hohen Magnesiumgehalt (< 0,25 Gew.-%), löten kann. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das Flüssmittel auf einer gesteuerten Zusammensetzung von Fluoridzusätzen basiert, die wirksam die komplexen Aluminium-Magnesium-Oberflächenoxide (auch als Spinelle bekannt) auf der Oberfläche des Aluminiumlöbleches dissoziieren, wodurch robuste, leckfreie Lötstellen ermöglicht werden.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der Lektüre der nachfolgenden Beschreibung, in der Ausführungsbeispiele der Erfindung an Hand der begleitenden Zeichnungen erläutert werden. Darin zeigen:

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht eines Wärmetauschers; und
Fig. 2 eine vergrößerte perspektivische Ansicht einer Bohrverteilungsanordnung, die durch ein Flüssmittel verlötet ist, gemäß der Erfindung, für den Wärmetauscher der Fig. 1

In der Zeichnung und insbesondere Fig. 1 ist eine Ausführungsform eines erfahrungsgemäßen Wärmetauschers 10 gezeigt. Bei diesem Beispiel ist der Wärmetauscher 10 ein Kondensor für eine mit Klimaanlage (nicht gezeigt) eines Fahrzeugs, wie eines Kraftfahrzeug (nicht gezeigt) – selbstverständlich kann der Wärmetauscher 10 ein Parallelflükkondensor, ein Schlangenevaporator, ein Heizkern oder ein Öltransferkühler sein.

Der Wärmetauscher 10 umfaßt ein Paar allgemein vertikaler, paralleler Verteiler 12 (nur einer ist dargestellt), die in einem vorherbestimmten Abstand voneinander angeordnet sind. Der Wärmetauscher 10 umfaßt auch mehrere allgemein parallele, flache Rohre 14 die sich zwischen den Verteilern 12 erstrecken und ein Fluid, wie Kühlmittel, zwischen sich leiten. Der Wärmetauscher 10 umfaßt ferner ein Fluidrohr 16 zum Leiten von Fluid in den Wärmetauscher 10, der zu ei-

DE 100 44 454 A 1

5
nem Verteiler 12 ausgeformt ist, sowie ein Fluidrohr (nicht gezeigt) um das Fluid aus dem Wärmetauscher 10, der im an-
deren Verteiler ausgebildet ist, zu leiten. Wärmetauscher 10 umfaßt auch mehrere gewellte oder schlangenförmige Rip-
pen 18, die zwischen den Rohren 14 angeordnet sind und am Äußeren jedes Rohrs 14 befestigt sind. Die Rippen 18 die-
nen als Wärmeableitungsmittel von den Rohren 14, da sie eine zusätzliche Oberfläche für Konvektionswärmevertrag-
ser durch die über den Wärmetauscher 10 fließende Luft bieten. Selbstverständlich kann der Wärmetauscher 10 in anderen
Anwendungen außer Kraftfahrzeugen eingesetzt werden.

10
In Fig. 2 ist eine Rohrverteileranordnung, allgemein mit 20 bezeichnet, für dem Wärmetauscher 10 gezeigt. Die Rohr-
verteileranordnung 20 ist eine Unterkomponente, die am Wärmetauscher 10 befestigt ist. Die Rohrverteileranordnung 20
umfaßt eine erste Komponente, nämlich das Fluidrohr 16 und eine zweite Komponente, den Verteiler 12. Das Fluidrohr
16 und der Verteiler 12 sind aus einem Material auf Aluminiumbasis hergestellt. Die Bezeichnung "Aluminiumbasis",
wie sie hier verwendet wird, bedeutet, daß die Zusammensetzung auf Aluminiumbasis hauptsächlich Aluminium auf-
weist, aber mit anderen Metallen, wie Silicium, Kupfer, Magnesium, Zink usw. legiert sein kann. Das Material aus Alu-
miniumbasis ist bevorzugt ausgewählt aus Aluminiumlegierungen der Aluminium-Association-Serie 1xxx, 3xxx, 5xxx
und 6xxx, wobei die 6xxx Aluminiumlegierung besonders bevorzugt ist. Das Material auf Aluminiumbasis kann bevor-
zugt Magnesium umfassen. Bevorzugt umfaßt das Material auf Aluminiumbasis Magnesium mit einem Gehalt von >
0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen etwa 0,4 und 2,5 Gew.-%. Selbstverständlich kann der Wärmetauscher 10
auch andere Unterkomponenten außer der Rohrverteileranordnung 20 umfassen.

15
Wie in Fig. 2 gezeigt, umfaßt die Rohrverteileranordnung 20 jeden Verteiler 12, der neben dem Fluidrohr 16 angeord-
net ist, der durch CAB-Löten am Fluidrohr 16 befestigt werden soll. Beispielsweise besitzt der Verteiler 12 eine Öffnung
21 zur Aufnahme des Fluidrohrs 16. Das Fluidrohr 16 besitzt eine Innenoberfläche 22 und eine Außenoberfläche 24. Auf
der Innenoberfläche 22 und der Außenoberfläche 24 ist jeweils eine Verkleidung. Füllmaterial 26 wird auf einen Ab-
schnitt der Außenoberfläche 24 des Fluidrohrs 16 aufgebracht, wobei das Füllmaterial 26 aus einer Aluminiumlegierung
der Aluminium-Association 4xxx Serie hergestellt ist. Bevorzugt ist das Füllmaterial 26 ein 4047 Füllmaterial. Während
des CAB-Lötverfahrens schmilzt das Füllmaterial 26 und fließt in die Verbindungsstelle zwischen der Außenoberfläche
24 des Fluidrohrs 16 und der Öffnung 21 des Verteilers 12, um die Verbindung zu versiegeln.

20
Zur Herstellung des Vorprodukts der Rohrverteileranordnung 20 wird Flußmittel auf die Verbindung zwischen dem
Fluidrohr 16 und dem Verteiler 12 aufgebracht. Das Flußmittel kann auf die Verbindungsfläche durch geeignete Mittel
wie Bürsten, Tauchen, Spray auf Wasserbasis oder elektrostatisches Spray aufgebracht wird, wobei letzteres bevorzugt
ist, da es eine gleichmäßige Aufbringung ermöglicht.

25
Zur Herstellung des Vorprodukts der Rohrverteileranordnung 20 wird Flußmittel auf die Verbindung zwischen dem
Fluidrohr 16 und dem Verteiler 12 aufgebracht. Das Flußmittel kann auf die Verbindungsfläche durch geeignete Mittel
wie Bürsten, Tauchen, Spray auf Wasserbasis oder elektrostatisches Spray aufgebracht wird, wobei letzteres bevorzugt
ist, da es eine gleichmäßige Aufbringung ermöglicht.

30
Das Flußmittel ist eine Mischung von Caesiumfluorid (CsF), Lithiumfluorid (LiF) und Kaliumaluminiumfluorid
(KAlF).

35
Das Flußmittel enthält Lithiumfluorid (LiF) zu etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, Caesiumfluorid (CsF) zu etwa
0,1 Gew.-% bis etwa 14 Gew.-%, wobei der Rest Kaliumaluminiumfluorid (KAlF) ist. Bevorzugt enthält das Flußmittel
Lithiumfluorid (LiF) zu etwa 1 Gew.-%, Caesiumfluorid (CsF) mit etwa 10 Gew.-%, wobei der Rest Kaliumaluminium-
fluorid (KAlF) ist.

40
Zum Zusammenbau der Rohrverteileranordnung 20 für den Wärmetauscher 10 wird der Verteiler 12 mit dem Flui-
drohr 16 unter Verwendung eines CAB-Ofen-Lötverfahrens verbunden. Das Vorprodukt der Rohrverteileranordnung 20
wird mit dem Flußmittel in den Bereichen der auszubildenden Verbindung aufgebracht. Während des CAB-Verfahrens
schmilzt das Flußmittel oder verflüssigt sich bei oder um 550°C und fließt durch die poröse Aluminiumoxid (Al_2O_3)
Schicht auf der Außenoberfläche 24, um die Außenoberfläche 24 zu beneten. Dieses Beneten schafft ein Medium, um
die Dispersion der Oxidschicht zu fördern und es dem Füllmaterial 26, das geschmolzen wurde, zu ermöglichen, die Ver-
bindung zu beneten, in dieselbe zu fließen und einen Lötpunkt zu bilden. Die gelöste Rohrverteileranordnung kann
dann aus dem Ofen genommen, abgekühlt und für den erwünschten Zweck eingesetzt werden. Selbstverständlich ist das
CAB-Ofenlötverfahren konventionell und im Fachgebiet bekannt.

45
Verschiedene unterschiedliche Zusammensetzungen von Flußmitteln sowie deren Schmelzpunkte wurden aus einem
thermischen Analysator (nicht gezeigt) erhalten. Die Zusammensetzung und die Schmelzpunkte der Flußmittel sind wie
folgt:

Flußmittelzusammensetzung	Schmelzpunkt (°C)	50
1% LiF 9,3% CsF	558	
1% LiF 14% CsF	554	
10% LiF	565	
3,3% LiF 2,3% CsF	569	
10,3% LiF 4,7% CsF	561	
15% LiF	587	55
1% LiF	572	
3,3% LiF 9,3% CsF	558	
5,7% LiF	567	
10,3% LiF 2,3% CsF	562	
5,7% LiF 4,7% CsF	562	60
1% LiF 4,7% CsF	566	
5,7% LiF 9,3% CsF	559	
5,7% LiF 4,7% CsF	562	
Nocolok™	554	65

Selbstverständlich sind obige Flußmittel Zusammensetzungen, die LiF oder CsF enthalten, wobei diese in Gew.-% an-
gegeben sind und der Rest KAlF ist.

DE 100 44 454 A 1

Ferner wird ein erfundungsgemäßes Verfahren zum Verlöten der Rohrverteileranordnung 20 für Wärmetauscher 10 offenbart. Das Verfahren umfaßt die Schritte des Vorlegens mindestens einer Komponente, nämlich des Fluidrohrs 16 mit einer Innenoberfläche 22 und einer Außenoberfläche 24 und Aufbringen eines Flüssmittels auf die Außenoberfläche 24. Das Verfahren kann das Vorlegen einer zweiten Komponente, des Verteilers 12 neben der Außenoberfläche 24 umfassen, wobei das Fluidrohr 16 und der Verteiler 12 unter Verwendung eines Lötverfahrens unter gesteuerter Atmosphäre (CAB) verbunden werden.

Beim CAB-Verfahren wird das Vorprodukt der Rohrverteileranordnung 20 für den Wärmetauscher 10 auf eine Löthalterung-Ofenfixierung (nicht gezeigt) gelegt und vorgeheizt, beispielsweise auf einen Temperaturenbereich von etwa 425 bis 475°F (224° bis 246°C). Der Wärmetauscher 10 und der Löthalterung-Ofenfixierung werden in eine Vorlötkammer 10 überführt, wo diese 3 bis 15 Minuten bei etwa 750°F (399°C) durchdränkt wird. Danach werden die heißen Rohrverteileranordnungen und die Lötmittelhalter-Ofenfixierung auf einen Förderer überführt und durch einen CAB-Ofen bewegt. Im CAB-Ofen wird der Wärmetauscher 2 bis 3 Minuten bei etwa 1095 bis 1130°F (591 bis 610°C) gehalten. Die gelöste Rohrverteileranordnung 20 wird dann abgekühlt, herausgenommen und zu seinem gewünschten Einsatzzweck verwendet.

Die Erfindung wurde anhand von Ausführungsbeispielen erläutert, wobei die eingesetzte Terminologie die Erfindung nicht einschränken soll. Verschiedenste Abwandlungen und Variationen der Erfindung sind innerhalb des Schutzbereichs der Ansprüche möglich, wobei die Erfindung keineswegs auf den Wortlaut der Beschreibung begrenzt ist.

Bezugszeichenliste

20 **10** Wärmetauscher
12 Ventile
14 Rohr
16 Fluidrohr
25 **18** Rippen
20 Rohrverteileranordnung
21 Öffnung
22 Innenoberfläche
24 Außenoberfläche
30 **26** Füllmaterial

Patentansprüche

1. Flüssmittel zum CAB-Löten von Aluminiumwärmetauschern mit:
Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kaliumaluminiumfluorid;
wobei das Caesiumfluorid etwa 0,1 bis etwa 14 Gew.-%, das Lithiumfluorid im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-% und der Rest Kaliumaluminiumfluorid ist.
2. Flüssmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% vorliegt und das Lithiumfluorid in etwa 1 Gew.-%.
3. Flüssmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 4,7 Gew.-% vorliegt und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gewicht%.
4. Flüssmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt.
5. Flüssmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 3 Gew.-% anwesend ist.
6. Flüssmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 5,7 Gew.-% anwesend ist.
7. Wärmetauscher mit:
 - einer ersten Komponente und einer zweiten Komponente, von denen mindestens eine aus einem Material auf Aluminiumbasis mit einem Magnesiumgehalt von über 0,25 Gew.-% besteht;
 - einem auf mindestens einer Komponente aufgebrachten Flüssmittel, das eine Mischung von Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kaliumaluminiumfluorid aufweist;wobei das Caesiumfluorid in einem Bereich von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einem Bereich von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% vorliegt, Rest Aluminiumfluorid.
8. Wärmetauscher nach Anspruch 7, eingeschlossen ein Füllmaterial, das in einer Verbindung zwischen der ersten Komponente und der zweiten Komponente angeordnet ist.
9. Wärmetauscher nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Füllmaterial eine Aluminiumlegierung der Aluminium-Association 4xxx Serie ist.
10. Wärmetauscher nach Anspruch 7, wobei das Caesiumfluorid zu etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt.
11. Wärmetauscher nach Anspruch 7, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt.
12. Wärmetauscher nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 3,3 Gew.-% vorliegt.
13. Wärmetauscher nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 5,7 Gew.-% vorliegt.
14. Verfahren zum Löten eines Aluminiumwärmetauschers mit den Schritten:
 - Vorlegen einer ersten Komponente und einer zweiten Komponente, von denen mindestens eine aus einem

DE 100 44 454 A 1

Material auf Aluminiumbasis mit einem Magnesiumgehalt von mehr als 0,25 Gew.-% besteht;

– Aufbringen eines Flussmittels auf mindestens eine Komponente, das eine Mischung von Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kaliumaluminiumfluorid aufweist, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% vorliegt; Rest Kaliumaluminiumfluorid;

5

– Anordnen der ersten Komponente neben der zweiten Komponente; und

– Verbinden der ersten Komponente und der zweiten Komponente unter Verwendung eines Lötverfahrens unter gesteuerter Atmosphäre (CAB).

15. Verfahren nach Anspruch 14, eingeschlossen Anordnung eines Füllmaterials in einer Verbindung zwischen der ersten Komponente und der zweiten Komponente. 10

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Füllmaterial 4047 Füllmetall ist.

17. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt.

15

18. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt.

19. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 3,3 Gew.-% vorliegt.

20

20. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 5,7 Gew.-% vorliegt.

25

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

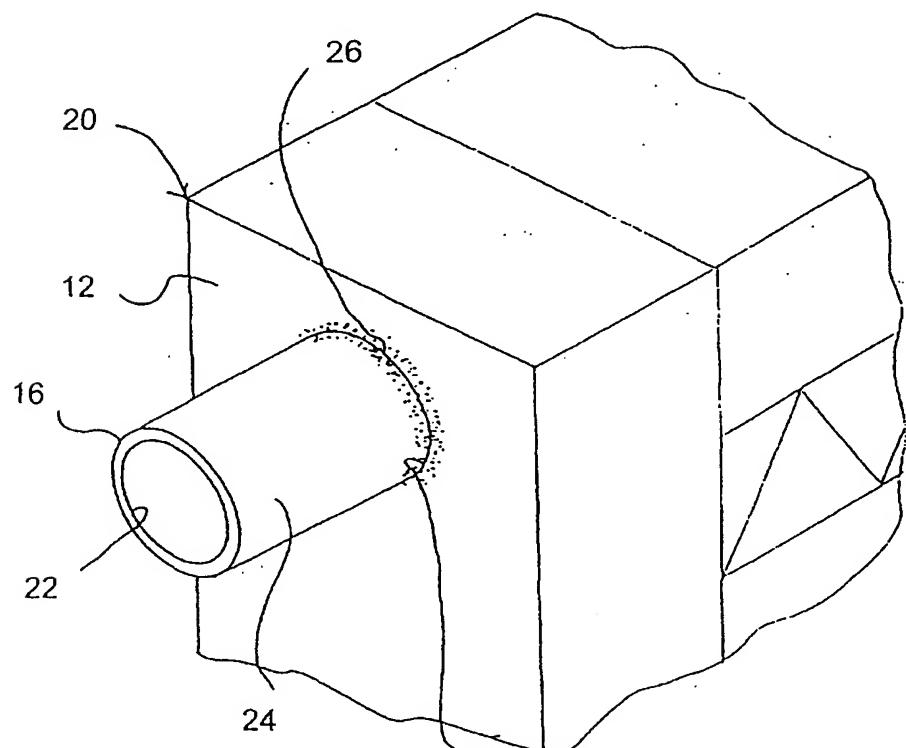
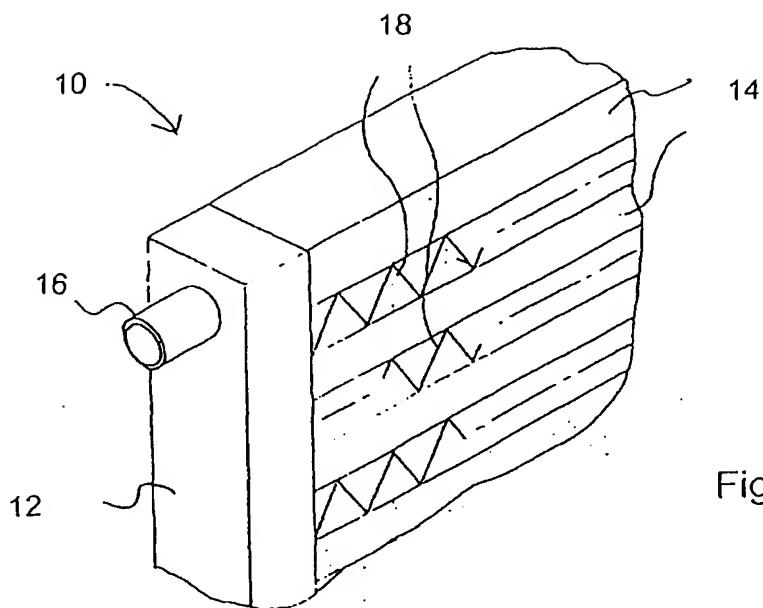
45

50

55

60

65



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59028575
 PUBLICATION DATE : 15-02-84

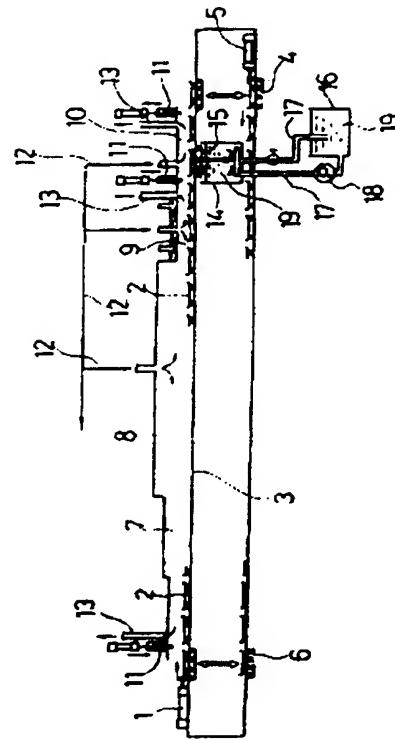
APPLICATION DATE : 06-08-82
 APPLICATION NUMBER : 57136930

APPLICANT : HONDA MOTOR CO LTD;

INVENTOR : KIKUCHI UBEE;

INT.CL. : C23F 7/10 B05D 3/00

TITLE : PRETREATMENT AGENT FOR
 PAINTING OF STEEL MATERIAL AND
 METHOD THEREOF



ABSTRACT : PURPOSE: To make it possible to effectively carry out painting treatment, by quenching a steel material cooled in a furnace with a neutral or an alkaline phosphoric ester aqueous solution with a specific concn. to prevent the generation of oxide scale on the surface of the steel material.

CONSTITUTION: After a steel material having a solder attached to each connecting part thereof is placed on a tray 2 and sent to a preheating chamber 7 to be preheated, the preheated one is conveyed to a heating chamber 8 and heated to about 1,100~1,150°C under a non-oxidative atmosphere to carry out soldering. In the next step, the heated steel plate is sent to a furnace cooling chamber 9 to be cooled to about 570~720°C under a non-oxidative atmosphere. The cooled steel material is further introduced into a cooling chamber 10 and immersed in the cooling liquid 19 in the cooling tank 14 arranged in the cooling chamber 10 to be quenched in a non-oxidative atmosphere. As the cooling liquid 19, a neutral or an alkaline solution containing 1~15wt% phosphoric ester, for example, tributylphosphate is used. The cooled steel member is drawn up from the cooling tank 14 and taken out of the cooling chamber 10 to be transferred to the next process.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

① 日本国特許庁 (JP)
② 公開特許公報 (A)

③ 特許出願公開
昭59-28575

④ Int. Cl.³
C 23 F 7/10
B 05 D 3/00

識別記号
厅内整理番号
7511-4K
7048-4F

⑤ 公開 昭和59年(1984)2月15日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑥ 鋼材の塗装前処理剤及び塗装前処理方法
⑦ 特願 昭57-136930
⑧ 出願 昭57(1982)8月6日
⑨ 発明者 佐々木昭晃
川越市笠幡4682-45

⑩ 発明者 菊池宇兵衛
狹山市根岸157-3
⑪ 出願人 本田技研工業株式会社
東京都渋谷区神宮前6丁目27番
8号
⑫ 代理人 弁理士 下田容一郎 外2名

明細書

1. 発明の名称

鋼材の塗装前処理剤及び塗装前処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) リン酸エスチルを1wt%乃至15wt%含有してなり、且つその水溶液が中性乃至はアルカリ性を呈することを特徴とする無酸化雰囲気において高熱処理された鋼材の塗装前処理剤。

(2) 無酸化雰囲気の加熱炉内で高熱処理した鋼材を炉冷室に導いて炉冷し、次いでリン酸エスチルを1wt%乃至15wt%含有し、その水溶液が中性乃至はアルカリ性を呈する冷却液によつて上記鋼材を急冷し、この後塗装下地としての化成皮膜を鋼材表面に形成するようにしたことを特徴とする鋼材の塗装前処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は炉中ろう付の如く無酸化雰囲気において高熱処理された鋼材の塗装前処理剤及び塗装前処理方法に関する。

一般に鋼材表面に塗装を施す場合には、鋼材表

面に直接塗料を吹付けると付着性、耐熱性等に劣るため、リン酸亜鉛などの化成皮膜を塗装下地として形成し、この化成皮膜面に塗膜を形成するようしている。

一方、鋼材に対し炉中ろう付等の高熱処理を施す場合には、鋼材の機械的性質を向上せしめて部材の薄肉化、軽量化を図るべく、加熱後の鋼材を約570°C~720°Cの変態点付近まで炉冷し、次いでこれを急冷するようしている。しかしながら、このように熱処理を行なうと、鋼材表面に酸化鉄、酸化鋼、水酸化鉄或いは水酸化鋼などを主成分とした酸化膜(酸化スケール)が生じる。

そして、斯る酸化スケールを除去しないまま鋼材の表面に化成皮膜を形成すると、化成皮膜と鋼材との密着性及び化成皮膜表面への塗料の付着性、或いは化成皮膜表面に形成される塗膜の耐熱性等の化成膜性が極めて劣るものとなる。

したがつて塗装下地皮膜を形成するに先だつて鋼材表面の酸化スケールを除去する必要がある。

この酸化スケールの除去手段として従来から、

ショットブロスト、サンドブロスト成いはバフ掛け等の物理的手段、又は塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、シュウ酸、硫酸、リンゴ酸などの有機酸による化学的手段を用いている。

しかしながら、上記の物理的手段を用いる場合には、鋼材の表面が粗くなり、またショット等の困難な部位の酸化スケールを除去できず、更にショット粒子を完全に掃除しにくく、ゴミも付着しやすいので均一な化成皮膜を形成することができない。そして、例えばショットブロストを行なう場合には吊掛け、吹付(ブロスト)、ワーク回転吹付及びエアブローという多数の工程を要し、そのための装置を必要とするとともに、該装置を設置する場所も確保しなければならないという不利がある。

一方化学的手段を用いる場合には、塩酸、硫酸を用いると水素脆弱による鋼材表面の劣化、及び水洗不良による黄銹の発生等に原因して化成皮膜性が著しく悪化し、またリン酸等を用いた場合にも塩酸、硫酸ほどではないが同様の問題がある。

ため現状の設備をそのまま用いることはできず、耐酸性のものにしなければならず、また消費量も多くコスト的に不利がある。

本発明は上述した従来の問題点を改善すべくなされたものであり、その目的とする処は、炉中ろう付などの如く無酸化雰囲気において高熱処理された鋼材の表面に、均一且つ高品質の塗装下地を形成し得るとともに、既存の設備をそのまま利用して処理工程数の削減及び処理時間の短縮が図れる鋼材の塗装前処理剤及び塗装前処理方法を提供するにある。

斯る目的を達成すべく第1発明に保る鋼材の塗装前処理剤はリン酸エステルを1~15wt%の割合で含有し、その水溶液が中性ないしはアルカリ性を呈するようにしたことをその要旨としており、第2発明に保る鋼材の塗装前処理方法は無酸化雰囲気の加熱炉内で高熱処理した鋼材を炉冷し、次いでこの鋼材を上記処理剤によつて急冷し、この急冷後塗装下地としての化成皮膜を鋼材表面に形成するようにしたことをその要旨としている。

更に化学的手段による場合は、酸洗、水洗、中和及び防錆等の各処理を行なわなければならず、前記物理的手段と同様に工程数と設備の増加を来たし、それだけ工場内における占有面積の問題も生じる。そして、工程数が増加することは、処理時間が長くなるという不利にもつながる。

上記の如き従来の不利を解決すべく本出願人は先に、特願昭56-145966号として無酸化雰囲気において高熱処理された鋼材に対する化成皮膜性に優れた塗装前処理剤及び塗装前処理方法を提案している。

斯る塗装前処理剤はリン酸を主成分とした酸組成物にシュウ酸塩を添加したものであり、リン酸によつて生成した酸化スケールを溶解せしめ、シュウ酸塩によつて化成皮膜性を向上せしめるようにしたものである。そして塗装前処理方法は上記の処理剤を炉中ろう付等の加熱処理において冷却剤として用いたものである。

しかしながら上記の塗装前処理剤はリン酸を主体としているため、その溶液は酸性を呈し、この

以下に本発明の実施の一例を添付図面に基いて詳述する。

第1図は本発明に保る塗装前処理剤を冷却液として用いた炉中ろう付装置を示すものである。

図中1はブッシャーであり、このブッシャー1によつて鋼材を設置したトレイ2がコンベア3上を図中右方向へ間欠的に移送される。そして図中右端まで移送されたトレイ2は下降装置4によつて下方のコンベア3上に位置せしめられ、ブッシャー5によつて図中左方向へ間欠的に移送される。そして左端まで移送されたトレイ2は上昇装置6によつて元の状態まで上昇せしめられ、再び鋼材を設置して右方へ移動せしめられる。

一方、コンベア3に沿つて上流側には予備加熱室7を設け、この予備加熱室7に迷流して加熱室8を設け、更に加熱室8の下流側にウォータージャケット式の炉冷室9及び冷却室10を連設している。

また、上記予備加熱室7の入口部、炉冷室9と炉冷却室10との境界部、及び冷却室10の出口部

の夫々にシャンター11…を取り付け、各室を気密に区画するようにし、更に加熱室8、炉冷室9及び冷却室10の夫々の天井部には分解アンモニアガス等の変性ガス、チフ素ガス還元ガス等の導管12…を接続するとともに、予備加熱室7の入口近傍、炉冷室9と冷却室10の境界部近傍及び冷却室10の出口近傍の夫々にガス排出管13…を設けし、炉内を無酸化雰囲気に保つようにしてある。

更に、冷却室10の下方には冷却槽14を設け、冷却槽14内にトレイ2を昇降せしめる昇降台15を配し、更に冷却槽14の下方には冷却水の供給タンク16を配設し、この供給タンク16と冷却槽14とをパイプ17、17によつて連結するとともに、ポンプ18によつて冷却液19を冷却槽14内に送り込むようしている。

そして、上記冷却液19は鋼材表面に酸化スケールが発生するのを防止し、且つ後に行なう化成皮膜の形成を除外しない性質をもつものとし、具体的にはリン酸ニステルを1～15wt%含みPH

が7以上の水溶液で、その濃度は5～45%のものを用いる。

以上の如き構成からなる装置において、各接合部にろう材をセツトした鋼材をトレイ2上に載せ、予備加熱室7に送り、ここで予熱した後、加熱室8に搬送し、この加熱室8において例えば1100℃～1150℃まで加熱してろう付を行なう。

次いで鋼材を炉冷室9に送り、ここで後に急冷しても熱による変形が小さい変態点以下の温度、即ち570℃～720℃程度まで冷却する。そして炉冷が終つた鋼材を次の冷却室10に導き、この冷却室10の下方に配した冷却槽14内の冷却液19に浸没して急冷する。この後、鋼材を冷却槽14から引き上げ、冷却室10から取り出しぬ次工程へ搬送する。

次工程においては、鋼材をリン酸亜鉛等の化成皮膜処理剤を満した処理槽に浸漬し、塗装下地を形成する。このようにして下地が形成された鋼材表面に塗料を吹付け、焼付乾燥せしめて製品とする。

内に消しておく。

そして、炭素含有率0.02～0.85%の鋼材からなるリヤフォークの各結合部間に鋼ろう材をセツトし、このリヤフォークを変性ガス等によつて無酸化雰囲気とした予備加熱室に投入し予備加熱を行なう。その後リヤフォークを加熱室に移行し1100～1150℃で2～3分間加熱して、ろう材を上記各結合部間に溶融させて沈入充填せしめる。

次いで上記リヤフォークをウォータージャケット式の炉冷室に導き、約700℃まで炉冷を行なう。この後、リヤフォークを前記処理剤を満した急冷用の冷却槽内に約1分間浸漬せしめる。この後リヤフォークを冷却槽から取り出し、エアブローして水切り乾燥を行なう。

このように処理したリヤフォークの表面には酸化スケールの発生はみられず、且つ面粗度も良好であつた。

而る後、リヤフォークを脱脂処理剤(リドリン+53:日本ペイント製)を5wt%に調整し、且つ55℃に保つた脱脂槽にて約2分間浸漬して洗浄し、

第2図は上記冷却液19のリン酸エスチル濃度(wt%)と化成皮膜性との関係を示した線図であり、横軸はリン酸エスチルの濃度、縦軸は化成皮膜性、テンバーカラー発生の有無及び処理物の機械的強度等を総合的に評価したものであり、従来以上の効果を發揮するには3点以上であることが必要であり、またリン酸エスチルの濃度が1wt%以下ではテンバーカラーの防止が不可能であり添加しない場合の処理と同じであり、15wt%以上では冷却速度が遅くなり、所定の強度を得ることができない。したがつてリン酸エスチルの濃度は1～15wt%でなければならず、また4～13wt%が最も効果的であることが図から分かる。

次に本発明の効果を具体的な実験例と比較例を挙げて説明する。

(実験例1)

水酸化ナトリウムで一部中和したトリプチルホスフニート(T.B.P.)5部と水道水95部とをよく搅拌し液温を25±5℃とした溶液を、前記炉下ろう付装置の冷却室下部に設けた急冷用冷却槽

次いで脱脂槽から取り出して約30秒間水洗を行なう。

次いで、リン酸亜鉛化成処理剤（グラノジン#CS1000:日本ペイント製）を3wt%に調整し液温を $50\pm5^{\circ}\text{C}$ とした溶液を満たした化成皮膜処理槽にリヤフォークを約3分間浸漬し、その後水切り乾燥を行なう。

次にリヤフォークの表面に、水溶性アクリル上塗り塗料（アクア#7100:日本油脂製）を2.5~3.0μの厚さで吹付塗装し、約170°Cで30分間熱風炉内で焼付を行ない、次いで炉から取り出して室温まで冷却する。

このようにして得られたリヤフォークの表面に形成された塗膜の外観性、密着性、及び耐蝕性等の塗膜物性は、従来方法によつて酸化スケールを除去したものに比べ大巾に良好であつた。

〔実験例2〕

水酸化ナトリウムで一部中和したトリオクチルホスフェート（T.O.P.）5部と水道水95部とをよく搅拌し液温を $25\pm5^{\circ}\text{C}$ とした溶液を〔実験例1〕

（デルタリサー製）1部及び水道水95部をよく搅拌し液温を $25\pm5^{\circ}\text{C}$ とした溶液を〔実験例1〕と同様に冷却槽内に満しておく。

一方、炭素含有率0.02~0.85%の鋼材からなるリヤフォークにろう材をセットすることなく予備加熱室に投入し、次いで加熱室に搬送し、無酸化雰囲気において約900°Cで5分間加熱し、次いで炉冷室に導き約650°Cまで炉冷する。そして、このリヤフォークを前記処理液を満した冷却槽内にて約30秒間浸漬し、次いで冷却槽から取り出し、エアブローによつて水切り乾燥を行なう。

このようにして得られたリヤフォークの表面には酸化スケールの発生はみられず且つ外観も良好であつた。

この後、〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理を施し、次いでリヤフォークの表面に、水溶性アクリル上塗り塗料（アクア#7100:日本油脂製）を2.0~2.5μの厚さで吹付塗装し、約170°Cで30分間熱風乾燥せしめ、室温まで冷却する。

このようにして得られたリヤフォーク表面の塗

と同様に冷却槽内に満たしておく。

一方、炭素含有率0.02~0.85%の鋼材からなるリヤフォークの各結合部間に鋼ろう材をセットし、このリヤフォークを〔実験例1〕と同様に無酸化雰囲気において熱処理し、約700°Cまで炉冷する。そして、このリヤフォークを前記処理液を満した冷却槽内にて約30秒間浸漬し、次いで冷却槽から取り出し、エアブローによつて水切り乾燥を行なう。

このようにして得られたリヤフォークの表面には酸化スケールの発生はみられず、外観も良好であつた。

この後、〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理及び塗装処理をリヤフォークに施す。

このようにして得られたリヤフォークの表面に形成された塗膜の外観性、密着性及び耐蝕性等の塗膜物性は極めて良好であつた。

〔実験例3〕

水酸化ナトリウムで一部中和したトリオクチルホスフェート（T.O.P.）4部、防錆剤（NC#500:

塗膜物性は前記実験例と同様極めて良好であつた。

〔実験例4〕

水酸化ナトリウムで一部中和したトリオクチルホスフェート（T.O.P.）6部、非イオン界面活性剤（ノニオンHS-210:日本油脂製）2部及び水道水92部をよく搅拌し液温を $25\pm5^{\circ}\text{C}$ とした溶液を〔実験例1〕と同様に冷却槽内に満しておく。

一方、〔実験例1〕と同様のリヤフォークに無酸化雰囲気において、1120~1150°Cで3分間加熱した後700°Cまで炉冷する。そしてこの炉冷したリヤフォークを前記冷却槽内にて約30秒間浸漬急冷した後、冷却槽から取り出しエアブローして水切り乾燥を行なう。

このようにして得られたリヤフォーク表面には酸化スケールの発生はみられず、外観も良好であつた。

この後、〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理及び塗装処理をリヤフォークに施す。このようにして得られたリヤフォーク表面の塗膜の外観性、密着性及び耐蝕性等の塗膜物性は従来に比べ大巾に

良好なものであつた。

〔実験例5〕

水酸化ナトリウムで一部中和されたトリオクタルホスファート(T.O.P.)15部、非イオン界面活性剤(ノニオンHS-210:日本油脂製)2部及び水道水83部をよく攪拌し、液温を25±5°Cとした溶液を〔実験例1〕と同様に冷却槽内に満しておく。

一方、〔実験例1〕と同様のリヤフォークに同様の無酸化雰囲気における高熱処理を施し、約700°Cまで炉冷したもの前記冷却槽内に約30秒間浸漬急冷した後、冷却槽から取り出しえアブローによつて水切り乾燥を行なう。このように処理したリヤフォーク表面には酸化スケールの発生はみられず外観性も良好であつた。

この後、〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理及び塗装処理をリヤフォークに施す。そして得られたリヤフォーク表面に形成された塗膜の外観性密着性及び耐候性等の塗膜物性は極めて良好であつた。

リン酸チタン1部、非イオン界面活性剤(ノニオンHS-210:日本油脂製)2部及び水道水97部をよく攪拌し、液温を25±5°Cとした溶液を〔実験例1〕と同様に冷却槽に満しておく。

一方、〔実験例1〕と同様にリヤフォークを900°Cの無酸化雰囲気で5分間加熱処理し約700°Cまで炉冷して、これを前記の冷却槽内に約30秒間浸漬して急冷し、冷却槽から取り出しえアブローにて水切り乾燥を行なう。このようにして処理したリヤフォークの表面は黒味の強いテンバカラーカラーを呈し、酸化スケールが全面に生じていた。

更に上記リヤフォークに〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理及び塗装処理(ただし膜厚は20~25μ)を施して得られたリヤフォーク表面に形成された塗膜は、前記〔比較例1〕と同様に塗膜物性において極めて劣るものであつた。

〔比較例3〕

リン酸ナトリウム5部、非イオン界面活性剤1部及び水道水94部をよく攪拌し、液温を25±5°Cとした溶液を〔実験例1〕と同様に冷却槽に

次に本発明によらない例を比較例として以下に示し、本発明の効果をより明確にする。

〔比較例1〕

〔実験例1〕に示したリヤフォークを無酸化雰囲気において、予備加熱室及び加熱に搬送して1120~1150°Cで3分間熱処理を施し、次いで、約700°Cまで炉冷する。そして炉冷せしめたリヤフォークを、25±5°Cの水を張つた急冷用冷却槽に約30秒間浸漬し、その後冷却槽から取り出しえアブローによつて水切り乾燥を行なう。

このように処理したリヤフォークの表面全面には酸化スケールが発生しており、ブルー及びテンバカラーカラーを呈していた。

更に上記リヤフォークに〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理及び塗装処理を施す。

このようにして得られたリヤフォーク表面の塗膜は外観性、密着性及び耐候性等全ての面において前記各実験例に示したものに比べ大きく劣つていた。

〔比較例2〕

満しておく。

一方、〔実験例1〕と同様にリヤフォークを900°Cの無酸化雰囲気で5分間加熱処理し、約700°Cまで炉冷して、これを前記の冷却槽内に約30秒間浸漬して急冷し、冷却槽から取り出しえアブローにて水切り乾燥を行なう。このようにして処理したリヤフォークの表面はブルーテンバカラーカラーを呈し、部分的に黄錆が発生していた。

更にこのリヤフォークに〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理及び塗装処理(ただし膜厚は20~25μ)を施した。

このようにして得られたリヤフォーク表面に形成された塗膜は密着性、耐候性、外観等の塗膜物性において前記実験例と比べ大巾に低下していた。

〔比較例4〕

リン酸二水素ナトリウム3部、非イオン界面活性剤(ノニオンHS-210:日本油脂製)1部及び水道水96部をよく攪拌し、液温を25±5°Cとした溶液を〔実験例1〕と同様に冷却槽に満しておく。

一方、[実験例1]と同様にリヤフォーカクを900℃の無酸化雰囲気で5分間加熱処理し、約600℃まで炉冷し、次いで前記の冷却槽内に約30秒程浸漬して急冷し、冷却槽から取り出しえアブローにて水切り乾燥を行なう。このように処理したリヤフォーカクの表面には酸化スケールが発生し、部分的に亜鉛が発生していた。

更にこのリヤフォーカクに[実験例1]と同様の化成皮膜処理及び塗膜処理(ただし膜厚は20~25μ)を施した。

このようにして得られたリヤフォーカク表面に形成された塗膜は密着性、耐熱性、外観等の塗膜物性において大巾に低下していた。

[比較例5]

水酸化ナトリウムで一部中和されたトリオクチルオクエート(T.O.P.)0.5部、非イオン界面活性剤(ノニオンHS-210:日本油脂製)2部及び水道水9.8.5部をよく搅拌し、液温を25±5℃とした浴液を[実験例1]と同様に冷却槽に満しておぐ。

一方、[実験例1]と同様に無酸化雰囲気で加熱処理し、約700℃まで炉冷したリヤフォーカクを前記冷却槽に約30秒程浸漬して急冷し、次いで冷却槽から取り出しえアブローにて水切り乾燥を行なう。このようにして処理したリヤフォーカクの全面には酸化スケールが生じ且つブルー及びテンバーカラーを呈していた。

更にこのリヤフォーカクに[実験例1]と同様の化成皮膜処理及び塗膜処理(ただし膜厚は20~25μ)を施した。

このようにして得られたリヤフォーカク表面に形成された塗膜はその物性において前記比較例と同様、大巾に劣るものであった。

以上の実験例及び比較例をまとめて[表]に示した。

〔表〕

テスト番	加熱温度		処理液品種度量			急冷炉 直前の温度	処理効果(評価)			
	ろう材	℃/分	リン酸エチル	添加剤	水		①様の外観	化成皮膜外観	塗膜品質	密着性
実験例1	有	1150/3	T.O.P. 5部	—	95	700℃	◎	◎	◎	○
実験例2	有	1150/3	T.O.P. 5部	—	95	700℃	◎	◎	◎	◎
実験例3	無	900/5	T.O.P. 4部	防錆剤 NC-5001部	95	650℃	◎	◎	◎	○
実験例4	有	1150/3	T.O.P. 6部	ノニオン HS-210 2部	92	700℃	◎	○	○	○
実験例5	有	1150/3	T.O.P. 15部	ノニオン HS-210 2部	83	700℃	◎	◎	○	○
										・
比較例1	有	1150/3	—	—	100	700℃	×	△	△	×
比較例2	無	900/5	リン酸ナトリウム 1部	ノニオン HS-210 2部	97	700℃	×	×	×	×
比較例3	無	900/5	リン酸ナトリウム 5部	ノニオン HS-210 1部	94	700℃	×	△	△	×
比較例4	無	900/5	リン酸二水素 ナトリウム 3部	ノニオン HS-210 1部	96	600℃	×	△	△	×
比較例5	有	1150/3	T.O.P. 0.5部	ノニオン HS-210 2部	97.5	700℃	×	△	△	×

前記した実験例、比較例及び〔表〕から明らかに如く、本発明に係る処理剤を冷却剤として用いて鋼材を急冷した場合には従来例と比べ、急冷後に酸化スケールが発生せず、また化成皮膜性も良く、且つこの化成皮膜表面に形成される塗膜の物性も大巾に向上することが分かる。

尚、実験例においては、リン酸エスチルとしてトリブチルホスフェート、及びトリオクチルホスフェートを用いたが、リン酸エスチルはこれらに限らず、一般式 $PO(OR)_3$ 、 $PO(OR)_2OH$ 或いは $PO(OR)(OH)_2$ のいずれかによつて示されるものであればよい。また添加するアルカリとして水酸化ナトリウムを示したがこれ以外のものでもよい。

以上の説明で明らかに如く本発明によれば、無酸化雰囲気において高熱処理された鋼材に塗装を施す際の前処理剤をリン酸エスチルを1～15wt%とし且つPHが7以上のものとし、更にこの処理剤を急冷用冷却液として鋼材を急冷処理するようにして、急冷時に鋼材表面に酸化スケールが発生することなく、後の化成皮膜処理及び塗膜処

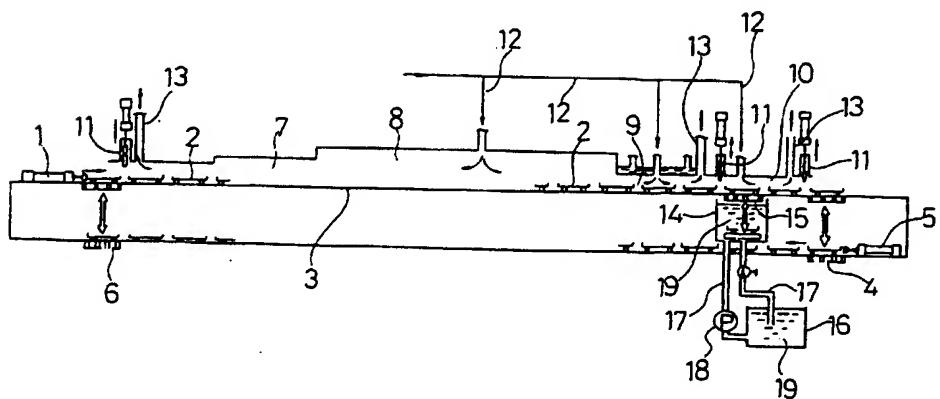
理を効果的に行なうことができ、化成皮膜性、塗膜物性を大巾に向上せしめることができる。更に本発明に係る処理剤は酸性を呈しないので、設備を耐酸性のものに変更することなく、したがつて既存設備をそのまま利用して高熱処理等を行なうことができ、従来の物理的手段或いは化学的手段に比べ、工場内での占有面積を可及的に小さくでき、工程数及び処理時間も大巾に減少し得る等多くの利点を有する。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施の一例を示すものであり、第1図は本発明に係る塗装の前処理剤及び前処理方法を適用した炉中ろう付装置の概略側面図、第2図は処理液中のリン酸エスチル濃度と化成皮膜性との関係を示した線図である。

尚、図面中7は予備加熱室、8は加熱室、9は炉冷室、10は冷却室、14は冷却槽、19は冷却液である。

第1図



昭和 57 年 12 月 17 日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示 特願昭 57-136930 号

2. 発明の名称 鋼材の塗装前処理剤及び
塗装前処理方法

3. 極正をする者

事件との関係 特許出願人

(532) 本田技研工業株式会社

4. 代理人

東京都港区赤坂1丁目11番3号
〒107 赤坂アネックス4階
電話 (03) 586-6821 (代表)
(6735) 弁理士 下山容一郎

5. 極正命令の日付 昭和57年11月30日発送

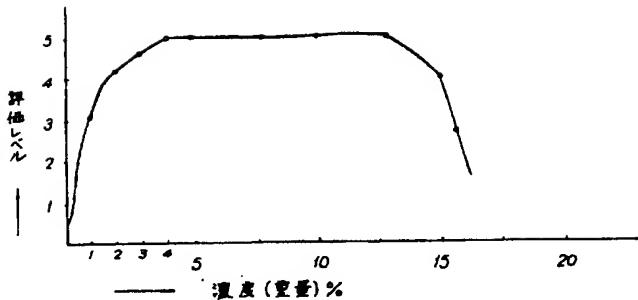
6. 極正により増加する発明の数

6.7 極正の対象 明細書

特許庁
57.12.20
出願所二種
作成

7.8 極正の内容

明細書中の第21頁の表を別紙の通り極正する。



第2図

〔表〕

テストNo.	加熱温度 ろう材 ℃/分	処理薬品濃度重量%			急冷剤 重鉄の濃度	処理効果(評価)			
		リン酸エスカル	添加剤	水		①後の外観	化成皮膜外観	重 量 品 質	密 着 性
実験例 1	有 1150/3	T. B. P. 5部	—	95	700℃	◎	◎	◎	◎
実験例 2	有 1150/3	T. O. P. 5部	—	95	700℃	◎	◎	◎	◎
実験例 3	無 900/5	T. O. P. 4部	防錆剤 NC-500 1部	95	650℃	◎	◎	◎	◎
実験例 4	有 1150/3	T. O. P. 6部	ノニオン HS 210 2部	92	700℃	◎	○	○	○
実験例 5	有 1150/3	T. O. P. 15部	ノニオン HS 210 2部	83	700℃	◎	◎	○	○
比較例 1	有 1150/3	—	—	100	700℃	×	△	△	×
比較例 2	無 900/5	リン酸チタン 1部	ノニオン HS 210 2部	97	700℃	×	×	×	×
比較例 3	無 900/5	リン酸ナト リウム 5部	ノニオン HS 210 1部	94	700℃	×	△	△	×
比較例 4	無 900/5	リン酸二水素 ナトリウム 3部	ノニオン HS 210 1部	96	600℃	×	△	△	×
比較例 5	有 1150/3	T. O. P. 0.5部	ノニオン HS 210 2部	97.5	700℃	×	△	△	×